

SÉRIE A N° 1529
N° D'ORDRE :
2395

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LEW KOWARSKI

1^{re} THÈSE — RECHERCHES SUR LA CROISSANCE DES CRISTAUX TRÈS
MINCES DE PARATOLUIDINE.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

23 JANV 1935

Soutenues le janvier 1935 devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN *Président.*

CHARLES MAUGUIN. . . }
FRANCIS PERRIN . . . } *Examineurs.*

PARIS (V*)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A N° 1529

N° D'ORDRE :

2395

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LEW KOWARSKI

1^{re} THÈSE — RECHERCHES SUR LA CROISSANCE DES CRISTAUX TRÈS
MINCES DE PARATOLUIDINE.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **janvier 1935** devant la **Commission d'examen**

MM. JEAN PERRIN . . . *Président.*

CHARLES MAUGUIN. . . }
FRANCIS PERRIN . . . } *Examineurs.*

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires...</i>	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T	Chimie biologique.	G. BRUHAT.....	Physique.
M. CAULLEY.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	E. DARMOIS.....	Physique.
G. URBAIN.....	T	Chimie générale.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
Émile BOREL.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
H. ABRAHAM.....	T	Physique.	A. GUILLIERMOND.....	T Botanique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. MOLLIARD.....	T	Physiologie végétale.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
L. LAPICQUE.....	T	Physiologie générale.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
E. VESSIOT.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
Charles FABRY.....	T	Enseignement de Physique.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
Charles PÉREZ.....	T	Zoologie.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Léon BERTRAND...	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	E. ESCLANGON.....	T Astronomie.
N***.....	T	Théories chimiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
P. PORTIER.....	T	Physiologie comparée.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
E. RABAUD.....	T	Biologie expérimentale.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
M. GUICHARD.....		Chimie minérale.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Paul MONTEL.....	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
P. WINTREBERT...	T	Anatomie et histologie comparées.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
L. BLARINGHEM...	T	Botanique.	P. JOB.....	Chimie générale.
O. DUBOSCQ.....	T	Biologie maritime.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
G. JULIA.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	PRENANT.....	Zoologie.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
A. MICHEL-LÉVY...		Pétrographie.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	COMBES.....	Botanique.
A. DENJOY.....	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	PÉRÈS.....	Mécanique des fluides.
Eugène BLOCH.....	T	Physique théorique et physique céleste.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
			LAUGIER.....	Physiologie générale.
			TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
			M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
			G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
			CHAZY.....	T Mécanique rationnelle
			GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
			CROZE.....	Physique.
			DUPONT.....	Chimie (P. C. B.).
			LANQUINE.....	Géologie.
			VALIRON.....	Mathématiques Générales.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MONSIEUR JEAN PERRIN
Membre de l'Institut

Hommage reconnaissant.

RECHERCHES SUR LA CROISSANCE DES CRISTAUX TRÈS MINCES DE PARATOLUIDINE

RÉSUMÉ

Les cristaux très minces de substances transparentes présentent des couleurs d'interférence qui permettent de suivre leur croissance en épaisseur, tandis que leur croissance en surface est directement visible (J. PERRIN, R. MARCELIN). Dans le présent travail cette méthode a été appliquée aux cristaux sublimés de paratoluidine.

Structure cristalline de la paratoluidine. — L'examen aux rayons X par la méthode du cristal tournant a permis de calculer les paramètres de la maille cristalline et de tirer quelques conclusions quant à l'orientation des molécules dans le réseau.

Etude qualitative de la croissance. — Suivant l'état du support (une lame de rasoir) les cristaux sublimés sont soit isolés, d'épaisseur uniforme et limités par des contours franchement courbes (« régime courbe »), — soit groupés en agrégats, à l'intérieur de chacun desquels l'orientation est déterminée, et stratifiés dans leur épaisseur (« régime orienté »). Les cristaux ne sont attachés au support que par une faible portion de leur surface (« point d'attache »).

Les cristaux du régime courbe, vus dans le plan des faces les plus développées (001) présentent un contour assez simple, composé d'éléments rectilignes (correspondant aux faces 100) ou courbes. On peut le définir par une simple construction géométrique. La position du point d'attache dans ce contour est régie par une loi quantitative. Ces cristaux croissent d'abord en surface à épaisseur rigoureusement constante (de l'ordre 1μ), mais tôt ou tard, à la suite d'une perturbation venue du dehors, l'épaisseur commence à changer ; on voit une succession de strates colorées à contour courbe parcourir la surface du cristal. L'épaisseur de ces strates peut descendre jusqu'aux dimensions de la maille élémentaire.

La croissance de la surface se poursuit jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle le cristal ne croît plus. Au début de la croissance le cristal ne change pas, ou presque pas, sa forme ; vers la fin il tend à développer les éléments rectilignes de son contour.

En régime orienté les apparences sont plus compliquées. La croissance n'affecte pas l'agrégat cristallin tout entier, elle est particulièrement active

dans les portions de formation la plus récente (« bourgeons »). Les bourgeons sont moins épais que le reste de l'agrégat; ils croissent en épaisseur en même temps qu'en surface. Les frontières entre les plages de différente épaisseur sont rectilignes et correspondent aux faces (010). Des bourgeons analogues se développent parfois sur les cristaux du régime courbe parvenus au terme de leur croissance.

Quelques observations sur la décroissance, spontanée ou provoquée, montrent que le comportement du cristal vis-à-vis des agents destructeurs varie avec son âge.

Un échauffement rapide fait apparaître à la surface des cristaux des gouttes liquides qui subsistent même au-dessous du point de fusion de la substance. Ces gouttes n'apparaissent que sur des cristaux vieux; lorsque ces cristaux présentent des bourgeons (donc surtout en régime orienté), les gouttes sont mobiles. De nombreux phénomènes montrent qu'il existe une relation réciproque entre le mouvement des gouttes et l'intensité de la croissance.

Etude quantitative. — Un cristal croissant (au régime courbe) est photographié à des intervalles réguliers (10 ou 15 secondes). Les images obtenues sont agrandies et la surface S du cristal est mesurée à l'aide d'un planimètre. Sur la même image la distance l entre les deux facettes (100) est mesurée à l'aide d'un comparateur.

L'étude des courbes expérimentales $S = f(t)$ montre qu'il existe une loi générale de la croissance en surface. L'étude du quotient $\sqrt{S}/l$ montre qu'il existe dans l'histoire du cristal une époque où le contour reste semblable à lui-même (croissance homothétique). Cette similitude est confirmée par d'autres mesures.

La croissance en surface semble être indépendante de la croissance en épaisseur.

Etude théorique. — Un rappel des différentes théories de croissance des cristaux montre qu'elles renferment toutes un groupe commun d'affirmations. Toutes les théories sauf celle de VOLMER, admettent implicitement que les molécules venant de la phase sursaturée s'incorporent au solide à l'endroit même où elles le frappent. Un raisonnement simple montre que cette hypothèse n'est compatible ni avec la croissance homothétique, ni avec la conservation des formes courbes. En admettant par contre, avec VOLMER, que les molécules condensées sont pendant quelque temps mobiles à la surface du cristal, il est possible d'interpréter la croissance homothétique en l'envisageant comme un phénomène isotrope. L'existence d'un film superficiel composé de molécules mobiles est également confirmée par les observations, citées plus haut, sur le mouvement des gouttes. Enfin la notion du film superficiel permet de retrouver l'allure de la courbe expérimentale $S = f(t)$ et de donner à cette courbe une équation du type $S = c.e^{-ae^{-bt}}$.

La discussion de cette équation permet de calculer quelques ordres de grandeur vérifiés par l'expérience.

La même théorie permet d'expliquer certaines anomalies de la croissance (isotrope non homothétique) et de calculer l'ordre de grandeur de la vitesse d'écoulement du film superficiel ($0,01 \text{ mm. sec}^{-1}$).

En ce qui concerne la croissance anisotrope, les données expérimentales permettent d'énoncer quelques règles générales et de conclure en faveur de la théorie de KOSSEL-STRANSKI, d'après laquelle la croissance en surface d'un plan réticulaire déjà amorcé se produit beaucoup plus facilement que l'amorçage d'un nouveau plan réticulaire.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE QUALITATIVE

CHAPITRE PREMIER

ORIGINE ET OBJET DE LA RECHERCHE

1. On sait qu'une lame mince de matière transparente présente des couleurs d'interférence ; M. Jean PERRIN ⁽¹⁾ a basé sur ce phénomène une nouvelle méthode d'étude de la structure intime de la matière. Il existe, en effet, une corrélation univoque entre l'épaisseur de la lame et la teinte interférentielle, de sorte qu'en observant la lame sous le microscope on a la *vision* simultanée de ses trois dimensions. En particulier, lorsqu'il s'agit de la matière en cours d'évolution, on *voit* directement :

- si la lame est un feuillet à faces rigoureusement parallèles ou si son épaisseur varie d'un point à l'autre ;
- si l'épaisseur de la lame varie dans le temps et dans quel sens ;
- si les variations de l'épaisseur (spatiales ou temporelles) sont continues ou discontinues.

M. Jean PERRIN a pu ainsi montrer que l'épaisseur des lames minces de savon varie toujours d'une manière discontinue et que le plus petit échelon observé correspond à une couche bi-moléculaire. |

René MARCELIN ⁽²⁾ a appliqué la même méthode à l'étude de la matière cristalline à l'état stationnaire (lames de mica obtenues par le procédé Wood ⁽³⁾ ; cristaux minces de paratoluidine précipités à la surface de solutions sursaturées) et à l'état d'évolution (cristaux de paratoluidine en voie de formation ou de dissolution). Il est arrivé au même résultat : toutes les variations d'épaisseur — spatiales dans le cas des cristaux stables, spatiales et temporelles pour les cristaux en évolution — sont discontinues et le plus petit échelon observé est de l'ordre de l'épaisseur moléculaire (mica : 1 molécule ; paratoluidine stable : 2 molécules ; paratoluidine en évolution : 3 à 5 molécules).

René MARCELIN a fait, à cette occasion, des observations très intéressantes sur la croissance et la décroissance des cristaux précipités de para-

toluidine. Il a constaté que les cristaux croissent en épaisseur par couches minces successives (*) et en surface par promontoires « à bords géométriques » ; que les lois géométriques de la cristallographie se retrouvent dans tous les détails de la croissance (ainsi par exemple les taches colorées d'épaississement sont limitées par des droites parallèles) ; qu'au contraire, la décroissance donne des formes irrégulières.

L'étude de l'évolution des cristaux est particulièrement simple dans le cas d'un corps sublimable, car le système se limite alors à un seul constituant. René MARCELIN avait signalé (4) que les cristaux sublimés de paratoluidine, de naphtaline, etc. présentent des couleurs d'interférence et se prêtent, par conséquent, à l'étude par la nouvelle méthode.

Cette voie a été suivie par M. André MARCELIN et M^{lle} S. BOUDIN (5) qui ont eu l'idée de provoquer la cristallisation sur le tranchant d'une lame de rasoir. Les cristaux ainsi formés se développent en dehors de la lame et — de préférence — dans le prolongement de son plan. Cette orientation privilégiée rend l'observation plus commode.

Les premières observations sur les cristaux sublimés ont permis de constater que leur développement présente beaucoup d'analogie avec celui des cristaux précipités, mais aussi quelques différences. Parmi les *analogies* on peut citer : épaississement par strates successives ; discontinuité des colorations ; contour polygonal, non seulement des cristaux, mais aussi des plages colorées. — *Différences* : formes beaucoup plus compliquées ; absence de symétrie dans le contour (le point d'attache du feuillet cristallin avec le tranchant joue le rôle d'un point singulier) ; développement en surface sans que le contour change visiblement de forme (les cristaux précipités se développent, au contraire, par promontoires dont la croissance modifie le contour).

M. André MARCELIN écrit à la fin de son mémoire sur les Stratifications Colorées (6) : « L'observation du développement cristallin dans les conditions qui viennent d'être décrites permet d'aborder l'étude cinématique de la cristallisation ». C'est ce but que la présente recherche a poursuivi.

2. Présentée sous cette forme la question était à peine entamée au point de vue qualitatif et entièrement nouvelle au point de vue quantitatif. C'est pourquoi presque une moitié de la présente étude est occupée par le travail purement qualitatif de déblaiement et de dégagement de phénomènes et de propriétés susceptibles d'être mesurés. L'autre moitié est consacrée à l'exposé de la technique des mesures et à la discussion théorique des résultats qualitatifs et quantitatifs.

Je me suis borné à l'étude de la croissance, car la décroissance a un mécanisme distinct et, d'ailleurs, beaucoup plus compliqué que celui de la croissance. Une autre limitation m'a été imposée par le choix même de la méthode : les substances qui cristallisent en feuillets minces présentant des couleurs

(*) M. VOLMER (10) a fait une constatation analogue en observant par la même méthode la croissance des cristaux de PbI_2 précipités en milieu aqueux.

d'interférence sont assez peu nombreuses. Si l'on veut opérer à une température commode, ne nécessitant ni réfrigération ni chauffage intensif, le choix de la substance devient encore plus restreint. Parmi les dix ou douze substances que j'ai essayées, seule la paratoluidine a donné des cristaux bien dégagés et d'une couleur *durable*. Les substances [comme *o.* et *p.* phénylène-diamines, *p.* dichlorobenzène, etc. croissent trop rapidement en épaisseur et par conséquent donnent des couleurs trop fugitives. La naphthaline donne des cristaux trop enchevêtrés ; d'ailleurs dans la naphthaline il n'y a qu'une seule face qui se différencie fortement des autres au point de vue vitesse de croissance, de sorte que toutes les facettes qui constituent la surface latérale des feuillets plats sont à peu près équivalentes et le contour de ces feuillets a la forme d'un polygone presque régulier.

Au contraire, dans les cristaux plats de paratoluidine il existe deux facettes latérales, parallèles entre elles, dont le développement tangentiel est beaucoup plus prononcé que celui des autres facettes. La paratoluidine se prête donc particulièrement à l'étude de l'anisotropie dans la croissance à deux dimensions. Grâce au fait que l'épaisseur d'un cristal croissant de paratoluidine peut rester invariable pendant plusieurs minutes (v. § 8), nous pourrons souvent faire abstraction de la 3^e dimension et traiter les cristaux comme des feuillets sans épaisseur, d'autant plus que la superficie latérale d'un cristal très mince est négligeable devant celle de ses faces plates (*). Cette simplification sera particulièrement utile dans la partie théorique.

Étant donné toutes ces propriétés particulières de la paratoluidine, il m'a paru intéressant d'examiner aux rayons X sa structure cristalline. Monsieur Jean WYART, chargé de conférences à la Sorbonne, a bien voulu se charger de ce travail. Les premiers résultats qu'il a obtenus en collaboration avec moi-même sont les suivants : la paratoluidine cristallise dans le système orthorhombique. Dans le parallélépipède élémentaire les trois paramètres ont les valeurs suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 5,93 \text{ \AA} \\ b = 8,91 \text{ \AA} \\ c = 23,3 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

La « face plate » ou (001) est la plus apparente ; étant donné la valeur relativement très grande du paramètre *c* cette face représente un maximum très marqué de la densité réticulaire. Les cristaux obtenus par sursaturation présentent les faces (001) et (110) (cristaux ayant la forme de losanges plats) ; plus rarement la face (100) (cristaux ayant la forme d'héxagones plats). Cette dernière face apparaît, par contre, dans tous les cristaux obtenus par subli-

(*) Par exemple, la superficie latérale d'un feuillet carré ayant 0,2 mm. de côté et 0,5 μ d'épaisseur compte pour $\frac{1}{2}$ % seulement dans sa surface totale. La plupart des cristaux auxquels nous aurons affaire dans cette étude ont des dimensions de cet ordre.

mation ; c'est elle qui est désignée plus loin (§ 7) par le nom de « facette principale » ou (en projection dans le plan 001) d' « arête principale ».

Les molécules de paratoluidine sont au nombre de 8 par maille élémentaire ; elles sont très probablement groupées en couches doubles, les groupes NH^2 étant opposés deux à deux.

En divisant la masse de 8 molécules de paratoluidine par le volume abc du parallélépipède défini ci-dessus, nous obtenons le nombre $\gamma = 1,13$ qui représente la masse spécifique théorique de la paratoluidine solide. Les ouvrages de référence donnent $\gamma = 1,046$ (d'après RÜDORFF ⁽⁷⁾) ou $1,058$ (d'après RUDOLFI ⁽⁸⁾). Une détermination par immersion dans des solutions aqueuses de CO^3Na^3 , faite par M. WYART et par moi-même a donné $\gamma = 1,114$. Notre résultat s'approche d'une manière satisfaisante de la valeur théorique sans que nous puissions expliquer son désaccord avec les déterminations antérieures.

La paramètre c correspond très probablement à quatre molécules de paratoluidine ; il en résulte que le produit ab représente la surface occupée (dans le plan de la face plate) par deux molécules, soit $26,4 \text{ \AA}^2$ par molécule. Ce chiffre nous sera utile par la suite (§ 31).

CHAPITRE II

L'APPAREIL ET L'OBTENTION DES CRISTAUX

3. Je me suis servi de l'appareil de M. André MARCELIN après y avoir apporté quelques modifications. Cet appareil modifié se compose des éléments suivants (fig. 1) :

1° Une *cuve* cylindrique en laiton (diam. ext. 5 cm, diam. int. 4 1/2 cm. hauteur 3 cm) dont la paroi comporte une ouverture laissant passer un *thermomètre* à tige fine.

La cuve est coiffée d'un couvercle surmonté d'une *chambre* cubique en laiton. Cette chambre n'a pas de fond et toute vapeur formée dans la cuve y peut librement pénétrer.

Le plafond de la chambre est constitué par un autre *couvercle* de forme carrée. Ce couvercle présente trois particularités :

— une fente, munie de vis, traverse le carré à une distance de 1 1/2 mm. d'un de ses côtés. Elle laisse passer une *lame de rasoir* qui reste ainsi suspendue au couvercle et émerge à l'intérieur de la chambre lorsque le couvercle est mis en place.

— un trou circulaire laissant passer, par l'intermédiaire d'un bouchon de caoutchouc, un deuxième *thermomètre* à tige fine.

— les bords du carré sont surélevés, de sorte que le couvercle constitue à lui seul une *cuvette* prismatique qui, remplie d'eau, contribue à stabiliser la température à l'intérieur de la chambre.

Une des faces latérales de la chambre porte une tubulure et, grâce à un dispositif à chicanes, possède une certaine liberté de déplacement (dans son propre plan) par rapport au reste du cube.

2° La cuve repose sur un petit *chauffe-plat* électrique pouvant être déplacé parallèlement à lui-même, soit dans la direction « haut-bas » soit dans la direction « droite-gauche » (par rapport à l'œil de l'observateur).

3° Le *microscope* est disposé horizontalement. Le tube porte-objectif s'engage dans la tubulure de la chambre de condensation, de sorte que la lentille frontale, quand elle est mise au point sur la lame, se trouve en quelque sorte au seuil de la chambre de condensation.

La vis de la mise au point du microscope assure, comme d'habitude, le mouvement « avant-arrière » par rapport à l'œil de l'observateur. Ainsi le déplacement de l'objectif par rapport à la lame est assuré dans toutes les trois directions fondamentales. La paroi frontale de la chambre, avec sa tubulure,

constitue l'élément immobile ; on déplace soit l'objectif, soit toute la chambre à l'exception de cette paroi.

Le microscope comporte un illuminateur vertical à prisme ; la lumière est

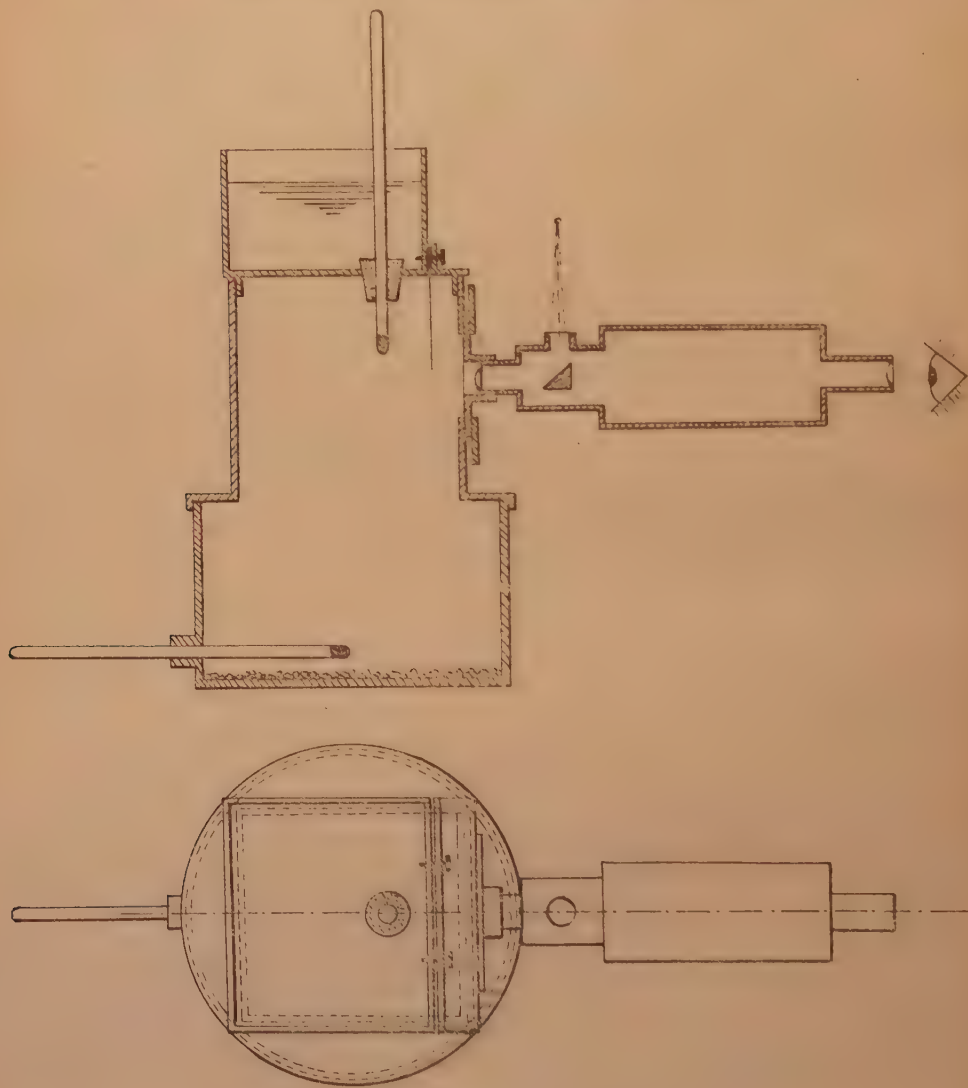


Fig. 1.

envoyée latéralement et le prisme la renvoie sur la préparation dans l'axe du microscope. Si le cristal plan se trouve dans le plan normal à l'axe, il réfléchit la lumière suivant cet axe ; s'il se trouve dans un autre plan, il reste presque ou totalement invisible.

L'image du cristal, blanche ou colorée, se détache sur un fond noir imparfaitement sombre. Afin d'augmenter le contraste, il faut noircir les parois et le plafond de la chambre soit avec un vernis noir, soit en les tapissant de carton noir. Cette dernière solution facilite les nettoyages.

Une feuille de carton peut également être interposée entre la cuve et la chambre.

Dans notre installation le chauffe-plat était alimenté par le courant du secteur à 110 volts ; l'intensité était réglée au moyen d'un rhéostat. Le courant maximum (1,5 A) servait pour le chauffage proprement dit ; en 5 minutes il portait la température à l'intérieur de la cuve à 40°. Il fallait tâtonner pour trouver (d'ailleurs sans difficulté) l'intensité juste suffisante pour compenser les pertes de chaleur et pour maintenir ainsi à l'intérieur de la cuve la température voulue.

4. Expériences préliminaires. — 1° Mettons l'appareil en ordre de marche. Chauffons jusqu'à ce que le thermomètre inférieur indique 40°, puis stabilisons cette température et maintenons-la pendant une demi-heure. Démonstons l'appareil. Nous constatons qu'il s'est formé un dépôt de paratoluidine :

— sur les parois de la cuve : très petits cristaux colorés.

— sur les parois latérales de la chambre : cristaux blancs ramifiés, peu nombreux.

— sur le plafond de la chambre : dépôt abondant. Il se compose de cristaux à plat sur le carton et de cristaux formés dans les plans perpendiculaires au plafond. Les cristaux à plat sont petits et blancs, sauf sur les bords du dépôt. Ces derniers, ainsi que les cristaux perpendiculaires, sont minces et transparents, souvent colorés, souvent ramifiés et rangés en chaînes.

— sur la lame : au recto (côté tourné vers le microscope) presque rien. Au verso : un dépôt blanc épais. Suspendus au tranchant : des cristaux transparents semblables à ceux qui sont suspendus au plafond.

Une grande partie de ces cristaux sont dans le prolongement du plan de la lame, mais toutes les autres orientations sont aussi représentées. Ces cristaux aberrants ne sont pas totalement invisibles au microscope : on voit leur contour se détacher faiblement en blanc sur fond noir. Entre ces contours-fantômes et la pleine visibilité des cristaux se trouvant dans le plan de la lame toutes les transitions sont possibles.

— sur l'objectif : Il faut toujours essuyer l'objectif avant de commencer l'observation au microscope ; après l'essuyage le dépôt ne se reforme que très lentement ou même plus du tout. En général la paratoluidine se dépose moins facilement sur le verre que sur le métal ou sur le carton ; d'ailleurs l'objectif ne se trouve pas dans la chambre proprement dite.

2° Au début d'une expérience les deux thermomètres indiquent la température ambiante, soit env. 18°-20°. Chauffons : nous constatons que t_b (température indiquée par le thermomètre inférieur) monte plus vite que t_h (température indiquée par le thermomètre supérieur). Quant t_b est à 35°, t_h atteint environ 25°. Après avoir stabilisé t_b nous constatons que t_h s'élève en-

core de quelques degrés, puis se stabilise à son tour. Avec $t_b = 35^\circ$, t_n se stabilise à 27° - 28° ; $t_b = 40^\circ$ donne $t_n = 31^\circ$ ou 32° ; $t_b = 50^\circ$ correspond à $t_n = 40^\circ$. Ainsi la différence augmente légèrement avec la température; elle dépend aussi un peu de la température ambiante.

La température t_b est celle de la vapeur de paratoluidine en contact avec la phase condensée; t_n est la température, mal définie, de l'atmosphère au voisinage de la lame (l'air de la chambre étant chauffé par convection, la température doit varier d'un point à autre selon la répartition des courants gazeux).

3° Interposons entre la cuve et la chambre un disque de carton portant une large fente rectangulaire, de façon à placer la fente au-dessous de la lame. Chauffons: nous constatons que, malgré la restriction de la communication entre la cuve et la chambre, un dépôt se forme toujours sur la lame.

Elargissons la fente; tournons le disque de carton de telle sorte que la fente ne se trouve plus sous la lame. Aucun dépôt ne se forme plus sur la lame.

On démontre ainsi que la quantité de vapeur est un facteur moins essentiel que la direction de son mouvement. Il semble que la vapeur monte à peu près verticalement et se condense sur les surfaces qu'elle rencontre. Les courants latéraux de diffusion existent certainement (sans eux la buée sur l'objectif ne pourrait pas se former), mais ils sont insuffisants pour alimenter un dépôt abondant.

5. Expérience fondamentale. — La première expérience produite dans l'appareil fraîchement tapissé de carton et garni d'une lame neuve ne peut pas être considérée comme l'expérience-type (v. plus loin). Nous supposons donc que notre expérience a été précédée d'autres semblables; que le plafond de la chambre est recouvert d'un léger dépôt de paratoluidine; que la lame a déjà servi et qu'elle vient d'être lavée et essuyée. Nous établissons le courant de chauffage et nous nous plaçons devant le microscope.

Vers $t_b = 25^\circ$ les condensations commencent à apparaître sur la lame sous forme de très petites gouttes, toutes situées au voisinage immédiat du tranchant. A mesure que la température s'élève et que la sublimation progresse, les gouttes deviennent plus nombreuses, grossissent, coalescent entre elles et se forment sur une zone de plus en plus étendue, leur limite s'éloignant de plus en plus du tranchant. On obtient ainsi un dépôt liquide d'aspect très caractéristique (fig. 6, p. 27). La surface des gouttes est sphéroïdale; elle réfléchit la lumière dans toutes les directions, de sorte qu'une faible partie seulement de la lumière est réfléchie utilement. La lame qui, au début de l'expérience, était d'un blanc éclatant, paraît maintenant grise avec les gouttes se détachant en gris plus sombre.

Un peu plus tard, vers $t_b = 32^\circ, 35^\circ, 38^\circ \dots$ (les variations sont considérables d'une expérience à l'autre), le dépôt se solidifie. Ce changement peut être soit brusque, soit graduel — deux cas tout à fait distincts.

1° *Solidification brusque.* — A la place des sphéroïdes liquides apparaissent tout d'un coup de petits polygones plans, à plat sur la lame. Il est évident

a priori que ce réarrangement de la surface réfléchissante doit intensifier considérablement la réflexion utile, et c'est en effet ce qu'on observe : *la surface de la lame s'éclaircit brusquement.*

Cet éclaircissement est la manifestation la plus visible de la solidification ; il permet notamment de constater que la solidification ne se produit pas simultanément sur toute la lame, mais qu'elle *se propage à partir d'une région déterminée de la lame* ; cette région se trouve toujours sur le tranchant.

Le mouvement de solidification englobe aussi bien les gouttes très rapprochées les unes des autres que les gouttes isolées ; il est certain que la solidification *se transmet* d'une goutte à l'autre même si ces gouttes ne se touchent pas avant, pendant et après la solidification. Nous tâcherons plus loin (§ 29) de trouver le mécanisme de ce curieux phénomène.

Quelques secondes après l'éclaircissement de la lame, des cristaux commencent à surgir dans l'espace noir en dehors de la lame, suspendus au tranchant. Ils croissent rapidement et présentent des colorations vives. Leurs contours présentent des courbes marquées et se trouvent entièrement en dehors de la lame ; le tranchant, qui les supporte, ne les touche que sur une faible longueur (« point d'attache »).

Tous ces caractères, ainsi que d'autres que nous verrons par la suite, n'appartiennent qu'aux cristaux qui se sont formés à la suite d'une solidification *brusque* du dépôt sur la lame. Nous donnons le nom de *Régime Courbe* à l'ensemble des conditions dans lesquelles ces cristaux se forment et se développent.

2° *Solidification graduelle.* — Assez tôt (par exemple vers $t_0 = 32^\circ$), lorsque le recto de la lame est déjà couvert de gouttes liquides, des formes cristallines commencent à émerger au delà du tranchant. Au voisinage de chaque cristal ainsi apparu les gouttes sur la lame se solidifient et la solidification s'étend ainsi, région par région, à toutes les gouttes. Finalement la surface de la lame prend le même aspect qu'après la solidification brusque, mais il n'en est pas de même de la flore cristalline qui s'est développée hors la lame. Au lieu de cristaux vivement colorés, courbes et tangents au tranchant, nous obtenons des cristaux blancs sur la totalité — ou sur une grande partie — de leur surface ; les courbes sont peu accusées — de faible courbure et de faible longueur ; enfin le tranchant, au lieu d'être tangent au contour de la tablette cristalline, la coupe sur toute sa largeur et il semble bien que le cristal se prolonge sur la lame, en deça du tranchant. Dans quelques cas j'ai pu identifier ce prolongement, mais le plus souvent il est impossible de le retrouver, d'abord à cause de la complexité de la lame et ensuite parce que des deux côtés de la lame un seul est visible au microscope.

Ces cristaux ont une tendance à se ramifier et à se grouper en colonies de même orientation ; de là le nom de *Régime Orienté* (par opposition au Régime Courbe) que nous donnons à l'ensemble des conditions dans lesquelles ces cristaux se forment et se développent.

Au début d'une expérience il est souvent impossible de prédire quel sera le régime de la cristallisation mais, en prenant certaines précautions, on peut provoquer l'un ou l'autre presque avec certitude. Notamment : si l'on

nettoie soigneusement la lame avant l'expérience (lavage à l'alcool et essuyage répétés), on est presque sûr d'obtenir le régime courbe. Au contraire, si l'on ne fait qu'essuyer sommairement la lame, sans la laver, on obtient presque certainement le régime orienté. Ces cas extrêmes semblent indiquer que les traces de matière cristallisée présentes sur la lame au début de l'expérience jouent un grand rôle dans la détermination du régime.

Au lieu d'observer l'évolution du dépôt sur la lame pendant que la température s'élève, nous pouvons coiffer la chambre d'un couvercle provisoire, chauffer et n'introduire la lame (en changeant de couvercle) qu'au moment où t a atteint une valeur voulue — 35° ou 40° . Les phénomènes décrits tout à l'heure — accumulation des gouttes, éclaircissement, émergence des cristaux — se succèdent alors dans l'intervalle de 1-2 secondes. Cette méthode permet d'obtenir les cristaux à l'instant voulu et à une température fixée d'avance.

Si la lame est neuve ou si les parois intérieures de la chambre sont libres de tout dépôt, la solidification peut faire défaut. On peut la provoquer en mettant la lame en contact avec un objet souillé de paratoluidine solide.

6. Expériences complémentaires. — 1^o *Cristaux préexistants.* — Afin d'examiner l'influence des germes solides sur la solidification, nous déposons sur la lame, près du tranchant, deux ou trois grains de paratoluidine. Sous le microscope ils apparaissent comme des blocs de matière translucide reposant sur la lame et dépassant en partie le tranchant (si le grain a été déposé sur le verso on ne voit que cette partie dépassante).

La condensation en gouttes se fait comme d'habitude, *sauf au voisinage immédiat des blocs solides*. Là sur une largeur assez importante (de l'ordre de la largeur du bloc lui-même), la surface métallique reste vierge de toute condensation. Plus tard, des cristaux du régime orienté se développent sur la lame et sur le tranchant, autour des blocs. Sur le reste de la lame la solidification brusque a lieu comme d'habitude, mais elle ne peut pas franchir la zone vide autour du grain déposé, de sorte que la lame est divisée en autant de régions (plus une) qu'il y a de grains. Chaque région se solidifie pour elle seule, sans simultanéité avec le reste. On obtient finalement une flore mixte — régime courbe coupé de petites zones de régime orienté.

Il n'est pas douteux que dans cette expérience nous reproduisons, à une échelle grossière, l'état d'une lame sommairement nettoyée et nous obtenons ainsi une nouvelle indication sur les origines du régime orienté.

Le fait qu'un cristal solide empêche toute condensation liquide dans son voisinage est en plein accord avec la thermodynamique : on sait qu'un liquide *en surfusion* a une tension de vapeur plus grande que le solide correspondant ; par conséquent, dès que les deux phases se trouvent au voisinage immédiat, le liquide doit disparaître au profit du solide.

2^o *Tranchants verticaux.* — La lame est généralement placée de telle façon que le tranchant constitue sa limite horizontale inférieure. Par conséquent le point d'attache d'un cristal suspendu au tranchant est le point le plus haut

de ce cristal. On pourrait croire que le cristal se développe sous l'action de la pesanteur, à la manière d'un stalactite.

Une simple observation montre qu'il n'en est rien. Plaçons sous le microscope non plus une lame qui traverse tout le champ visuel, mais un *angle* de lame, de sorte qu'il y ait un espace libre non seulement au-dessous de la lame, mais aussi à gauche (ou à droite) de la lame. En observant les cristaux qui se forment sur la lame et qui se développent dans l'espace libre, nous constatons qu'il n'y a aucune différence entre les cristaux qui croissent vers le bas et ceux qui croissent vers la gauche (ou vers la droite); aucune différence entre la direction de la pesanteur et la direction perpendiculaire. Par conséquent la pesanteur ne joue aucun rôle essentiel.

3° *Lame en mica*. — J'ai introduit cette modification afin de pouvoir observer par transparence ce qui se passe sur le *verso* de la lame. Après un peu d'exercice on apprend à distinguer entre les gouttes déposées au recto et celles du verso : la teinte grisâtre est différente dans les deux cas. Les constatations suivantes sont probablement valables aussi pour la lame d'acier :

— La nature des gouttes, leur répartition etc... sont les mêmes sur les deux côtés. La différence est purement quantitative ; les condensations sont beaucoup plus abondantes sur le verso que sur le recto et s'y forment plus tôt.

— La solidification brusque a lieu d'abord sur le verso et s'étend rapidement au recto. (On peut parfois saisir le moment où le verso est déjà solide et le recto encore liquide).

La vague d'éclaircissement chemine sur le mica moins vite que sur l'acier. Il peut arriver qu'en certains endroits la solidification se produise indépendamment avant que le mouvement général ait le temps d'y parvenir. Ce ralentissement de la solidification favorise le régime orienté et, en effet, il est impossible d'obtenir sur le mica un cas pur de régime courbe : quelques cristaux du type orienté s'y mêlent toujours.

Quand j'ai essayé de photographier les cristaux formés sur mica, j'ai constaté que l'éclairage intense les fait fondre très rapidement. Pourtant, le même éclairage n'affecte en rien les cristaux formés sur l'acier, bon conducteur de la chaleur, alors que le mica est mauvais conducteur. Cette différence de conductibilité est peut-être une des causes du caractère plus localisé des phénomènes observés sur le mica.

CHAPITRE III

CRISTAUX DU RÉGIME COURBE

7. Une minute après la solidification brusque, l'espace noir adjacent au tranchant est parsemé de cristaux vivement colorés qui sont tous attachés au tranchant (il n'y a pas de cristaux attachés à un autre cristal). La distribution des cristaux le long du tranchant n'est pas uniforme : ils ont une tendance à se grouper en gerbes, un segment très petit du tranchant servant de support à un grand nombre de cristaux individuels.



a



b

Gross. env. 100 ×

Fig. 2.

Ces individus paraissent d'abord très différents les uns des autres ; on finit par leur trouver beaucoup de traits communs. Pour caractériser un individu il faut décrire : sa forme — son orientation — sa couleur — ses dimensions et son évolution.

La forme de presque tous les cristaux du régime courbe se laisse définir par la construction géométrique suivante (fig. 3).

— Traçons une horizontale qui représente le tranchant et, obliquement à cette horizontale, deux droites parallèles. Ses deux droites se distinguent l'une de l'autre par le fait que la droite IB se trouve dans l'angle *aigu* formé par

l'horizontale avec l'autre oblique (EA), tandis que la droite EA se trouve dans l'angle *obtus* formé par l'horizontale avec l'autre oblique (IB).

Marquons sur la droite EA un point F tel que la distance $\overline{AF}$ soit de l'ordre de grandeur de la distance $l (= \overline{CD})$ entre les deux droites : marquons un autre point E tel que la distance AE soit égale à plusieurs fois l . Sur la droite IB marquons le point J de façon à avoir $\overline{BJ} < \overline{AF}$ et le point I de façon à avoir $\overline{BI} < \overline{AE}$. Ces inégalités, surtout la deuxième, doivent être d'autant plus prononcées que les droites sont plus obliques par rapport à l'horizontale.

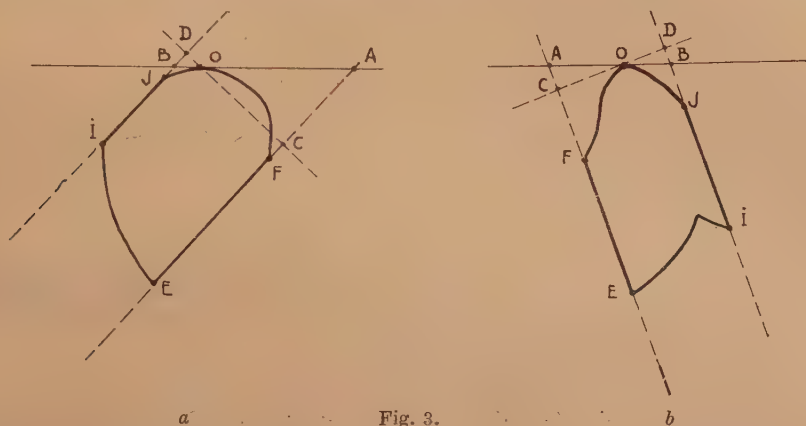


Fig. 3.

Sur le segment AB, plus près de B, marquons le point O dont la position sera précisée tout à l'heure. Traçons une courbe tangente en O à AB et se raccordant en F et en J aux droites obliques sous un angle faible. Enfin, relierons E avec I : soit (fig. 3a) par une courbe opposant sa courbure à celle de FOJ, faisant un angle d'environ 45° à 90° avec AE et un angle obtus avec BI ; — soit (fig. 3b) par une courbe présentant un point anguleux et faisant des angles aigus avec AE et BI. Cette deuxième forme a surtout lieu lorsque les droites AE et BI sont peu obliques.

Le contour EFOJIE ainsi défini reproduit fidèlement la forme de la grande majorité des cristaux du régime courbe. La partie EI présente parfois de petites complications : tronçatures, points anguleux secondaires, etc... Les autres anomalies sont dues surtout à l'accumulation des cristaux en gerbes (ce qui altère surtout la partie FOJ) et aux accidents de croissance (fusion de deux cristaux en un seul, croissance gênée par un individu voisin trop rapproché etc). L'apparente diversité des formes est due aux différences individuelles en ce qui concerne l'inclinaison des obliques et le rapport de la largeur l à la plus grande longueur (pouvant être définie par $\overline{AE}$ ou par $\overline{OE}$).

Les segments EF et IJ jouent un rôle essentiel dans l'histoire du cristal ; nous les appellerons les *arêtes principales* du cristal. Le parallélisme *rigoureux* des arêtes principales se vérifie facilement lorsqu'on effectue des mesures sur les photographies de cristaux (voir § 20).

C'est aussi par des mesures qu'on peut constater que la position du point O obéit à une règle curieuse. Ce point O, point d'attache du cristal à la lame, est commun à tous les individus d'une même gerbe. Cet amoncellement local d'individus fausse leur développement, de sorte qu'au voisinage du point O le contour perd sa forme régulière. Toutefois il y a des cas où la position du point O peut être définie avec quelque précision et il semble bien qu'on peut énoncer la règle suivante : *traçons un cercle tangent à la fois au tranchant et aux deux arêtes principales ; le point O est le point de contact de ce cercle avec le tranchant.* Un simple raisonnement géométrique montre que cette condition peut être mise sous la forme suivante :

$$CO = CD \frac{(1 + \cos i)}{2}$$

COD étant le perpendiculaire aux arêtes principales passant par O et i l'angle aigu entre les arêtes principales et le tranchant.

Par exemple, dans la figure 2b,	CD = 22,5	CD/sin i = 23,5	CO mesuré = 14,2
			CO calculé = 14,6
»	»	2a, CD = 25,7	CD/cos i = 36,1
			CO mesuré = 21,0
			CO calculé = 22,0

L'écart est inférieur à 5 % et reste dans les limites des erreurs de mesure (v. § 19).

Nous essaierons plus loin de donner une interprétation physique de cette règle (§ 30).

L'existence de parties *courbes* dans le contour d'un feuillet *cristallin* a quelque chose de surprenant. A en juger d'après leur évolution (v. ci-dessous) ces courbes ne se laissent décomposer ni en *escaliers* (sauf, évidemment, à l'échelle moléculaire), ni en lignes brisées convexes. Elles contiennent d'ailleurs des fragments de faible courbure et parfois même franchement rectilignes, de sorte que les arêtes principales ne sont pas les seules parties droites du contour. C'est surtout dans les individus allongés ($\overline{AE}$ très grand par rapport à 1) que la courbure des parties courbes est faible.

Malgré la diversité individuelle de l'allongement et de la courbure, il semble que dans la flore cristalline formée au cours d'une expérience il y a toujours un type plus fréquent que les autres : c'est tantôt le cristal courbe idéal, à courbes très marquées et dont la largeur l n'est pas très petite par rapport à la longueur ; tantôt le cristal à courbes presque entièrement remplacées par les droites ; tantôt « l'aiguille » — cristal très allongé. On peut donc dire que l'allongement et la courbure ne sont pas des propriétés tout à fait individuelles ; elles sont influencées par des causes extérieures et communes à tous les individus de la flore.

L'*orientation* peut être définie comme l'angle entre les arêtes principales et le tranchant. Dans la flore d'une expérience on trouve généralement toutes les orientations, même l'angle zéro (arête principale EF parallèle au tranchant ; l'autre arête principale est alors complètement atrophiée et se confond avec le point O).

Une gerbe contient généralement des individus de toutes les orientations

ce qui permet à plusieurs cristaux issus du même point d'attache de se développer simultanément sans que leurs surfaces se recouvrent en grande proportion. On a l'impression que l'orientation se décide pour chaque individu indépendamment des autres et qu'elle est due au hasard, sauf toutefois une certaine préférence en faveur des individus modérément penchés (60° à 90°).

8. La couleur. — La plupart des individus d'une flore sont verts ou roses — couleurs d'ordre modérément supérieur (par exemple 5^e) ; cependant les couleurs d'ordres inférieurs (à partir du 2^e) ne sont pas du tout rares, surtout au début d'une expérience. Les individus blancs, au contraire, sont plus nombreux vers la fin de l'expérience.

La règle suivante est d'une grande importance : *si la couleur, et par conséquent l'épaisseur (*), d'un cristal du régime courbe n'est pas en train de changer, elle est exactement la même sur toute sa surface.*

Au moment de son émergence le cristal possède déjà une teinte définie, uniforme sur toute sa surface. Pendant quelque temps cette teinte ne change pas : le cristal croît en surface et change de forme sans que son épaisseur varie. Puis, brusquement la couleur commence à changer, comme si un mécanisme avait été déclenché par accident. Cet « accident » arrive tôt ou tard, rarement plus d'une fois dans la vie d'un cristal et parfois peut ne pas arriver du tout : j'ai vu des cristaux qui gardaient leur couleur primitive pendant 20 ou 30 minutes.

Le changement commence *toujours* sur le contour du cristal, plus précisément au point d'intersection des contours de deux cristaux voisins. L'intersection peut exister depuis longtemps ; à un moment donné, sans aucune cause apparente, elle devient le point de départ de phénomènes colorés. Ces phénomènes se déroulent parfois sur les deux cristaux, mais beaucoup plus souvent sur un seul.

On voit une *tache colorée* sortir du point de départ et se répandre à la surface du cristal. Au début, quand la tache est petite, elle est limitée (sur le cristal) par un arc de cercle ayant la source pour centre ; ensuite son contour se déforme. Alors que la première tache est encore en plein mouvement, d'autres taches surgissent tour à tour de la source de sorte qu'entre la source et la périphérie de la tache la plus avancée, les nappes successives forment une sorte d'échelle de teintes de Newton.

La succession des nappes est le plus souvent tellement rapide que l'échelle des teintes paraît continue. Dans quelques cas favorables j'ai, toutefois, observé des limites franches entre des teintes très rapprochées, surtout dans le vert ; j'ai pu compter *une vingtaine* de teintes distinctes entre un vert franchement bleu et un vert franchement jaune. Dans le 2^e ordre cet

(*) Cette identification de la couleur avec l'épaisseur n'est d'ailleurs valable que pour les cristaux colorés. La teinte blanche des cristaux épais indique seulement que l'épaisseur a dépassé une certaine limite inférieure ; l'épaisseur d'un cristal blanc peut être variable d'un point à l'autre, sans que la teinte traduise ces variations.

intervalle correspond à un retard optique d'environ $1100 \text{ \AA}$, c'est-à-dire à une épaisseur d'environ $370 \text{ \AA}$. En divisant cette grandeur par 20 nous retombons sur l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la maille cristalline de la paratoluidine (v. § 2). Nous retrouvons donc le résultat de R. MARCELIN : *l'épaisseur des strates accessibles à l'observation visuelle directe peut descendre jusqu'aux dimensions moléculaires.*

Les nappes successives se propagent avec des vitesses différentes ; une nappe lente peut être rattrapée par les nappes plus rapides qui la suivent. Ainsi, à une certaine distance de la source, se créent de franches discontinuités. Il y a aussi souvent une discontinuité prononcée entre la première nappe et la teinte primitive du cristal.

La rapidité du changement de couleur dépend de deux facteurs qui paraissent indépendants l'un de l'autre : vitesse de propagation des nappes et vitesse de leur succession. La propagation peut être si rapide que le cristal

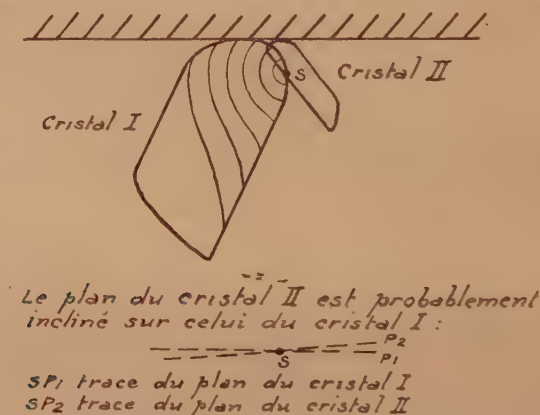


Fig. 4.

semble changer de couleur sur toute sa surface en même temps ; les nappes de teinte plus élevée dans l'échelle sont plus lentes et on finit par apercevoir la source et la forme des taches successives. En général, ce sont les teintes inférieures qui se propagent le plus rapidement. Quant à la succession des teintes, elle semble être la plus rapide sur les cristaux très développés en surface et de faible épaisseur ; sur de tels cristaux le phénomène d'épaississement prend parfois les allures d'une véritable explosion.

Une fois commencée, la succession des nappes se poursuit jusqu'à ce que le cristal devienne blanc, ou d'une couleur supérieure (vert ou rose) très pâle. J'ai vu cependant quelques cas où l'épaississement s'arrêtait à un vert ou à un rose encore assez vifs. *En aucun cas une nappe colorée, si lente qu'elle fût, ne s'arrêtait avant de remplir toute la surface du cristal.*

En somme, les nappes d'épaississement en régime courbe se caractérisent par leur succession généralement continue, par le fait qu'elles ne s'arrêtent pas

en route et par leur contour curviligne. Nous avons déjà dit que ce contour est d'abord circulaire : ce cercle s'élargit et progresse comme si le bord du cristal n'existait pas. Mais lorsque le contour de la tache s'approche d'une arête principale, il commence à se déformer : la nappe s'allonge au voisinage de l'arête principale et perd sa régularité (fig. 4). *Toutefois le contour de la nappe reste entièrement curviligne.*

Si la source se trouve sur une arête principale les nappes sont déformées dès le début. Mais comme les intersections entre les cristaux voisins ont lieu surtout près du tranchant, l'emplacement de la source tombe le plus souvent sur la partie FOJ du contour (voir fig. 3).

Il faut insister sur le fait que tous ces phénomènes colorés — égalité de la teinte au repos, apparition de la source, propagation des nappes etc. se limitent strictement à un individu.

9. Les dimensions. — Il s'agit ici des dimensions de la surface, l'épaisseur n'étant perceptible que sous forme de la couleur.

Observons une gerbe de cristaux cinq minutes après la solidification ; à ce moment la plupart de ses individus ont déjà cessé de croître (v. ci-dessous). Nous voyons qu'elle contient des cristaux de toute taille ; leur dimension la plus longue se range entre quelques microns et quelques millimètres.

On peut dire en général que le nombre d'individus d'une taille donnée est d'autant plus petit que cette taille est plus grande. Les individus de l'ordre de 10μ et au-dessous sont si nombreux qu'ils se confondent en une sorte de magma recouvrant tout le tranchant. Ce magma est toujours blanc, probablement parce que les intersections entre individus sont très nombreuses et « l'accident » qui déclenche l'épaississement se produit inévitablement au début de l'existence de ces cristaux.

La plupart des cristaux colorés se mesurent en dizaines de μ . Les cristaux mesurant 100-200 μ sont les plus commodes à observer ; ils sont déjà relativement rares — deux ou trois par gerbe, souvent aucun.

Les cristaux colorés qui se mesurent en millimètres sont tout à fait rares et d'ailleurs difficiles à étudier. Contrairement à ce qu'on pourrait attendre, ils ne sont jamais de forme très allongée.

10. L'Evolution. — L'histoire d'un individu se compose de trois évolutions bien distinctes : croissance en épaisseur (changement de couleur) — changement de la forme du contour — croissance en surface.

Le premier de ces phénomènes vient d'être décrit à part ; nous rappelons qu'il est complètement indépendant des deux autres évolutions ; tout au plus y a-t-il une certaine accélération chez les individus très développés en surface.

La croissance en surface est également un phénomène indépendant des deux autres aspects de l'évolution. Nous avons déjà vu qu'un cristal peut croître à épaisseur constante. Il peut aussi croître sans que la forme de son contour varie : il suffit pour cela que les vitesses de croissance dans les différentes directions satisfassent à une certaine loi d'homothétie (nous donnerons plus

loin (§ 21) des exemples mesurés et chiffrés de cette croissance). Mais la réciproque n'est pas vraie : une variation de la forme du contour doit être toujours accompagnée d'une variation de la superficie ; autrement il faudrait admettre qu'un cristal peut simultanément croître en un endroit et décroître en un autre (*).

L'observation montre que, pendant toute la période où le cristal croît, la forme du contour évolue dans un sens bien déterminé. Le contour se caractérise avant tout par la courbure de ses parties curvilignes et par l'extension relative des arêtes principales, c'est-à-dire par la forme plus ou moins allongée du cristal. Ces deux caractères évoluent ensemble suivant une règle assez compliquée. Au début de son existence, tout de suite après l'émergence, le cristal est presque toujours notablement plus long dans la direction des arêtes principales que dans la direction perpendiculaire. Pendant quelque temps on observe une faible diminution de cette disproportion : le cristal devient plus « trapu » et moins allongé ; en même temps les courbes se développent légèrement. Cette tendance s'évanouit peu à peu et, pendant un temps généralement assez long, la forme du cristal ne change plus : il croît tout en restant semblable à lui-même. Puis la tendance s'inverse : le cristal s'allonge dans la direction des arêtes principales et en même temps les courbes deviennent de moins en moins prononcées.

Le premier stade, c'est-à-dire l'« élargissement » du contour est à peine perceptible, sauf dans quelques cas rares (dont celui représenté par la fig. 7, p. 27). Le plus souvent il échappe à l'observation visuelle et ne peut être révélé que par des mesures précises (v. plus loin, § 21). Par contre l'allongement qui se produit pendant le dernier stade est bien visible, surtout chez les cristaux très penchés (fig. 8, p. 27).

En ce qui concerne la *croissance en surface*, l'observation qualitative dégage trois faits importants :

1^o La surface peut s'accroître sans que l'épaisseur et la forme du contour varient (v. fig. 28). C'est la croissance homothétique, dont nous verrons plus loin l'importance théorique.

2^o Les différents individus croissent avec des vitesses très différentes, même s'il s'agit de deux individus de même taille, forme et orientation et très voisins l'un de l'autre, c'est-à-dire placés dans des conditions identiques.

3^o *Il existe une limite supérieure à la croissance de chaque individu* : à partir d'une certaine taille le cristal cesse de croître, bien que les conditions extérieures — sursaturation, température, etc. — n'aient pas changé et en même temps que des individus voisins continuent de croître.

Cet arrêt de croissance en milieu sursaturé est tout à fait contraire aux idées généralement admises sur les changements d'état ; il est cependant général et très facile à constater. Il ne s'agit pas d'un arrêt brusque : on voit un

(*) V. à ce sujet §§ 13 et 22. G. FRIEDEL (*) affirme catégoriquement qu'une telle simultanéité est impossible.

individu grandir de plus en plus lentement et, finalement, ne plus grandir du tout. Une demi-minute après l'émergence, en observant les vitesses d'expansion, on peut déjà prévoir quels sont les individus qui « iront loin » et quels sont ceux qui sont déjà près de leur limite. Cette limite, comme la vitesse elle-même, semble ne dépendre d'aucune autre propriété du cristal telle que la couleur, forme, orientation, etc.

Un cristal parvenu à sa taille maximum peut rester pendant des minutes sans subir aucun changement visible. Puis il commence à décroître, probablement sous l'influence de la lumière éclairante (§§ 6, 13). A l'obscurité et après être devenu blanc à la suite de l'« accident » inévitable, il peut se conserver pendant des heures.

Les individus particulièrement grands (dimensions linéaires de l'ordre de 1 millimètre et plus) présentent au terme de leur croissance un phénomène spécial : sur leur périphérie d'autres individus commencent à se développer. Mais comme ces autres cristaux appartiennent plutôt au régime orienté, il faut d'abord décrire les caractères de ce dernier.

CHAPITRE IV

CRISTAUX DU RÉGIME ORIENTÉ

11. Dans le régime orienté l'individu ne se laisse pas facilement reconnaître et pour cette raison la forme, les dimensions et l'évolution des cristaux formés dans ce régime sont difficiles à décrire.

Quand on considère la masse cristalline issue d'une région du tranchant (fig. 5), on constate tout d'abord qu'elle n'est pas de même couleur sur toute

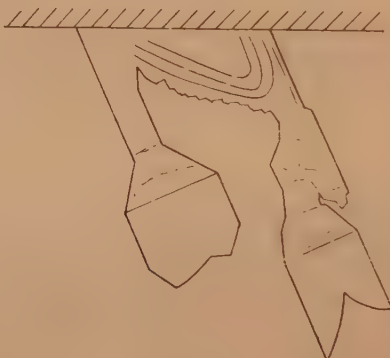


Fig. 5. — Aspect du régime orienté (d'après une photographie, gross. env. 50 $\times$).

Les lignes noires visibles à la surface du cristal délimitent les plages blanches d'épaisseur différente. Dans chaque branche la plage la plus éloignée du tranchant est colorée.

V. également les clichés colorés de M^{lle} S. Boudin dans le mémoire de A. Marcelin (*).

sa surface: elle n'est colorée que sur ses parties les plus éloignées du tranchant. On constate ensuite une tendance à la *ramification*: sur une large base poussent plusieurs bras qui aboutissent de nouveau à des portions plus larges de matière cristalline etc. Ce sont les parties colorées qui ont la forme la plus régulière et, bien qu'ils fassent partie de masses plus vastes, on peut les assimiler à des individus.

Un tel individu a une forme assez analogue à celle des cristaux du régime courbe. On notera cependant le caractère beaucoup plus prononcé des arêtes principales; leur développement presque symétrique; la forme plus compliquée de la partie EI (notations de la fig. 3) et surtout l'absence de la base FOJ

remplacée par une sorte de rétrécissement vers le bras qui supporte l'individu.

L'orientation est déterminée par le support : tous les individus du même agrégat, c'est-à-dire tous ceux qui, par le jeu de ramifications successives sont issus d'un même cristal s'appuyant sur le tranchant, ont la même direction des arêtes principales, direction qui se manifeste dans tout le contour complexe de l'agrégat.

La surface de l'individu se divise en plusieurs bandes de couleur différente. *Les frontières entre bandes sont rigoureusement rectilignes et rigoureusement perpendiculaires aux arêtes principales.*

Les bandes sont d'autant plus épaisses qu'elles sont plus rapprochées de la base. D'une bande à l'autre la discontinuité est marquée, de l'ordre de plusieurs dixièmes de μ ; entre la bande inférieure et le support la discontinuité peut être encore plus prononcée.

Les couleurs d'un individu ne restent pas longtemps sans changer : les frontières entre les bandes s'éloignent de la base, tout en restant perpendiculaires aux arêtes principales. D'autres bandes colorées sortent de la base ; finalement la teinte blanche du support finit par gagner toute la surface de l'individu. Les différentes frontières avancent avec des vitesses inégales, de sorte que les bandes colorées peuvent fusionner ou se dédoubler en route.

Ce mode d'épaississement, comparé à l'épaississement par nappes du régime courbe, présente les particularités suivantes : (1) lenteur du processus ; (2) discontinuité prononcée entre les échelons successifs ; (3) frontières rectilignes ; (4) le processus peut s'arrêter en route, avant d'avoir égalisé la couleur sur toute la surface, et reprendre quelque temps après ; (5) le processus n'est pas déclenché par une cause extérieure.

Le régime courbe ne présente rien de semblable à l'épaississement par bandes et c'est peut être là la distinction la plus marquée entre les deux régimes. Signalons toutefois que l'épaississement par nappes peut avoir quelquefois lieu en régime orienté. Deux individus, même orientés parallèlement peuvent arriver à se toucher et à déclencher ainsi « l'accident » ; d'autre part, une frontière entre deux bandes peut exceptionnellement devenir le siège d'une ou de plusieurs sources. Alors la bande située au-dessous de cette frontière se couvre de nappes colorées à bord circulaire qui se succèdent jusqu'à l'égalisation de couleur avec la nappe située au-dessous. Ces nappes se propagent beaucoup plus rapidement que les bandes.

Les individus formés en régime orienté n'atteignent jamais la taille comparable à celle des plus grands cristaux du régime courbe. Généralement ils croissent en surface en même temps qu'en épaisseur jusqu'à ce que la couleur de l'individu s'égalise avec celle de son support ; la croissance en surface peut même se poursuivre après cette égalisation. Lorsqu'elle s'arrête, l'individu presque aussitôt commence à « bourgeonner ». De petites plages vivement colorées apparaissent sur la partie supérieure de son contour, le plus souvent aux sommets des arêtes principales (fig. 9, p. 27). Ces plages s'étendent rapidement en longueur et en largeur ; leur base même s'élargit ; des bandes colorées appa-

raissent à leur surface et bientôt on est en présence d'individus nouveaux, semblables à celui qui leur a donné naissance.

A mesure que les vieux individus deviennent blancs, ils deviennent indiscernables du reste de l'agrégat. Ainsi les cristaux du régime orienté prennent cet aspect de colonies ramifiées, blanches sur la plus grande partie de leur surface et colorées à leurs multiples extrémités.

Le bourgeonnement et la ramification ne se poursuivent pas indéfiniment. Au bout de quelque temps ce processus ne se produit plus que dans une ou deux branches dont les extrémités sont le plus éloignées du tranchant, puis il s'arrête complètement : l'agrégat a atteint sa taille limite. Tandis que dans le régime courbe la taille limite est en quelque sorte prédestinée et influe dès le début la croissance de l'individu, l'arrêt de croissance en régime orienté a quelque chose de fortuit et d'imprévisible — du moins jusqu'à plus ample information.

Les plus grandes dimensions d'un *agrégat* peuvent atteindre plusieurs millimètres dans la direction des arêtes principales et environ 1 millimètre dans la direction perpendiculaire. Les dimensions linéaires d'un *individu* en régime orienté ne vont jamais au delà de quelques dixièmes de millimètres.

12. Passage du régime courbé au régime orienté. — *Les cristaux du régime courbe peuvent donner naissance, eux aussi, à des bourgeons* (fig. 9). Ce phénomène n'est normalement observé que sur les individus de grande taille (1 millimètre et plus). Lorsqu'un tel individu s'approche de sa taille limite, la partie du contour la plus éloignée du tranchant (El, fig. 3) commence à perdre sa forme régulière : elle prend l'aspect d'une ligne brisée, puis — au voisinage de l'arête principale — d'une ligne en dents de scie. Cette ligne dentelée se compose d'éléments rectilignes, parallèles alternativement à deux directions dont une coïncide souvent (mais pas toujours) avec la direction des arêtes principales. C'est dans les creux de cette ligne dentelée que les bourgeons se forment le plus souvent.

Le bourgeonnement en régime courbe est plus lent, plus hésitant qu'en régime orienté, mais une fois commencé il continue exactement comme si son support appartenait au régime orienté. Les bourgeons croissent, se ramifient et forment bientôt des agrégats semblables à ceux que nous avons décrits tout à l'heure. L'orientation de cet agrégat est celle du cristal courbe primitif.

Il semble légitime d'admettre que les agrégats du régime orienté ont tous à leur origine un cristal du régime courbe, dont la base se trouve sur la lame, assez loin du tranchant. Ce cristal croît, arrive à sa taille limite et émet des bourgeons qui s'allongent et finalement émergent au delà du tranchant. Il peut même arriver que ce qu'on prend pour la base d'un agrégat s'appuyant sur le tranchant n'est que la partie émergente d'un véritable cristal courbe.

13. Début de la décroissance. — Les agrégats dont aucune branche ne bour-



Fig. 6. — (p. 12 du texte) gross. env. 50 $\times$.

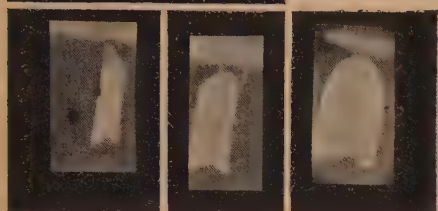


Fig. 7. — (page 22 du texte).

Premier stade de l'évolution du contour. Épaisseur constante. Intervalles : 60'' et 50''. Gross. (a) env. 90 $\times$ (b) env. 50 $\times$. (c) env. 35 $\times$. Pour les mesures effectuées sur ces trois photos, cf. fig. 15, cristal U, 1^{er}, 4^e et 5^e point de la courbe et fig. 19, cristal U, 1^e, 3^e et 5^e point.



Fig. 8. — (page 22 du texte).

Dernier stade de l'évolution du contour. Épaisseur constante. — Intervalles : 75'' et 150''. Gross. env. 50 $\times$. L'obscurcissement au milieu du cristal et la déviation apparente de l'arête principale proviennent d'un défaut de planéité.

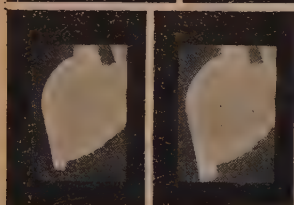


Fig. 9. — (page 26 du texte).

Bourgeonnement sur un cristal en régime courbe. Intervalle : 90'', — Gross. env. 50 $\times$. On remarquera que le cristal support n'a pas grandi; les deux images sont presque parfaitement superposables. Le bourgeon, au contraire, a visiblement grandi.



Fig. 10. — (page 33 du texte).

Goutte dans le coin extrême d'un agrégat. — Gross. env. 50 $\times$.

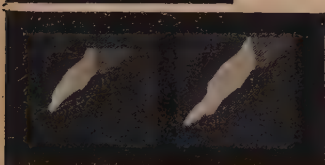


Fig. 11. — (page 33 du texte).

Croissance d'une chaîne de bourgeon. Intervalle : 15''. — Gross. env. 35 $\times$. La goutte, trop petite, n'est pas visible.



Fig. 12. — (page 33 du texte).

Croissance d'un bourgeon en forme de flamme. — Intervalle 4''. — Gross. env. 35 $\times$.

geonne plus et les cristaux courbes dont le bourgeonnement est fini — ou n'a pas eu lieu du tout — restent invariables pendant quelques minutes, puis commencent à décroître. Il est probable que les causes de la décroissance, quelles qu'elles soient (l'échauffement local produit par l'éclairage en est certainement une) sont agissantes pendant toute la durée de la croissance, mais sont submergées par cette dernière. Quand la croissance s'arrête, l'effet de ces causes devient apparent.

La décroissance est un phénomène plus compliqué que la croissance et de nature différente. L'individu perd son entité, même en régime courbe : le contour est attaqué en quelques endroits et reste intact en d'autres ; les arêtes principales sont rongées de telle façon que leur parallélisme disparaît ; la surface, à mesure que l'épaisseur diminue, se couvre de taches colorées irrégulières.

Il est curieux de constater que ces taches peuvent apparaître même lorsque la croissance en surface n'est pas encore finie. Ainsi le cristal croît en surface et décroît en même temps en profondeur. Jusqu'ici on n'a jamais observé qu'un cristal, dont toutes les faces sont soumises aux mêmes conditions, puisse simultanément croître sur une face et décroître sur une autre. Mais dans notre cas l'égalité des conditions n'est pas réalisée, car la face plate est violemment éclairée tandis que la surface latérale est à peu près dans l'obscurité.

L'érosion du contour au voisinage du tranchant finit par couper le lien matériel qui attache l'agrégat à la lame, l'agrégat tombe et disparaît du champ de la vision. C'est la fin naturelle d'un grand nombre de cristaux courbes ou orientés.

Décroissance provoquée. — La décroissance peut être amorcée ou activée par certains agents extérieurs, maniables au gré de l'opérateur. Ainsi, par exemple, en faisant passer un faible courant d'air à travers la chambre (j'ai aménagé à cet effet une tubulure dans la paroi de la cuve chauffée et une autre dans le couvercle supérieur), j'ai pu observer une décroissance rapide des cristaux se faisant à la fois en profondeur et en surface ; les bords du feuillet, tout en se rétrécissant, se couvrent de couleurs stratifiées qui avancent rapidement vers l'intérieur.

L'introduction d'une aiguille en verre, dont la pointe avait quelques centièmes de millimètre de diamètre, a donné des résultats surprenants. L'aiguille était placée perpendiculairement à la lame ; un micromanipulateur Zeiss permettait de la déplacer dans les différentes directions. Si l'on amène la pointe de l'aiguille très près d'un cristal, mais sans qu'il y ait contact, le cristal commence à décroître (*). La région la plus rapprochée de l'aiguille est la plus affectée, de sorte que la décroissance est localisée. Comme dans le cas précédent la décroissance se fait à la fois en profondeur et en surface. On peut amener l'aiguille dans le voisinage immédiat du cristal soit en l'amenant

(*) Il est probable que la surface de l'aiguille adsorbe avidement la vapeur de paratoluidine ; la paratoluidine solide commence alors à s'évaporer rapidement dans le vide partiel ainsi produit.

d'abord dans le plan du cristal et en la rapprochant peu à peu du contour cristallin ; soit en la déplaçant perpendiculairement au plan du cristal, comme si l'on voulait transpercer le feuillet en plein milieu. Dans le premier cas le foyer de la décroissance se trouve sur le contour ; dans le deuxième cas la décroissance creuse au milieu du feuillet un cratère à faible pente.

Un *échauffement local* produit également des effets curieux. J'introduis dans la chambre le « microthermocautère » de Zeiss (une tige de verre portant à son extrémité une boucle en fil de platine qui peut être chauffée par un courant à 4 volts). Il suffit de faire passer le courant pendant quelques secondes pour que les cristaux se trouvant à proximité de la boucle soient profondément affectés. La décroissance est amorcée à la fois sur le contour et au milieu du feuillet, où l'on voit se former de profonds cratères (v. aussi § 14).

Dès qu'on fait cesser l'échauffement, la surface cristalline tend à se rétablir dans sa couleur uniforme. La vitesse de cette régénération varie avec l'âge du cristal. Sur les individus très jeunes les cratères colorés disparaissent presque instantanément ; à mesure que le cristal approche de sa taille-limite, les plaies se ferment de plus en plus lentement, et sur les individus qui ne croissent plus, les taches colorées ne disparaissent plus du tout. Elles sont alors assimilables aux taches d'amincissement spontané (v. plus haut).

Un cratère coloré équivaut, pour le temps de sa durée, à un point de repère à la surface du cristal. Son observation permet notamment de constater qu'un point fixe de la surface cristalline ne subit, du fait de la croissance, aucun déplacement par rapport au tranchant de la lame. Nous verrons plus loin (§ 24) l'importance de cette constatation.

Si, après avoir observé le rétablissement de la couleur uniforme sur un cristal jeune, nous produisons de nouveau un échauffement momentané, les cratères se reforment aux mêmes endroits qu'auparavant.

Tous ces agents mécaniques et thermiques offrent un vaste champ d'expériences que nous n'avons fait qu'effleurer. La perturbation de la croissance à l'aide d'aiguilles présente l'avantage d'une localisation d'autant plus précise que l'aiguille est plus fine. L'échauffement, au contraire, s'étend sur toute la surface du cristal, mais il semble que ses effets sont plus faciles à doser.

CHAPITRE V

GOUTTES LIQUIDES SUR LES CRISTAUX

14. Nous allons maintenant décrire une série de phénomènes remarquables qui ont lieu à la surface des cristaux, lorsque la température dans la chambre s'approche du point de fusion de la paratoluidine.

Notre « expérience fondamentale » est conduite à une température relativement éloignée du point de fusion : t_h se tient aux environs de 30° , t_b atteint parfois tout juste 40° , plus souvent 35° à 38° . Le point de fusion correspond à $t_h = 40^\circ$ et $t_b = 50^\circ$.

Une expérience préliminaire consiste à créer la flore cristalline dans les conditions ordinaires ($t_b < 40^\circ$), de préférence en régime orienté, et à élever la température jusqu'à ce que les cristaux commencent à fondre. On voit alors de petites gouttes liquides apparaître sur la surface des agrégats cristallins. Les gouttes se multiplient rapidement, croissent, fusionnent ensemble ; bientôt les branches allongées de l'agrégat commencent à se raccourcir à vue d'œil et finalement tout l'agrégat s'effondre. Le phénomène est net, rapide et permet de saisir le moment où la température autour du cristal a atteint le point de fusion.

Si on répète plusieurs fois cette expérience et si l'élévation de la température est suffisamment lente, on s'aperçoit que les premières gouttes apparaissent à la surface des cristaux dès $t_h = 35^\circ$ environ ($t_b = 42^\circ$ à 45°). Si l'on stabilise à ce moment la température, la fusion n'a pas lieu, mais les gouttes subsistent, ce qui prouve que *les gouttes liquides de paratoluidine peuvent exister à la surface de la paratoluidine cristallisée à des températures bien inférieures au point de fusion*. (Nous verrons tout à l'heure qu'il s'agit bien des gouttes de paratoluidine).

Dans ces conditions la paratoluidine ne peut être liquide qu'en surfusion ; il est intéressant de constater que l'état surfondu peut ainsi subsister *en contact apparent avec la phase solide*.

Apparition des gouttes. — Les meilleures conditions pour l'observation des gouttes sont les suivantes : porter t_b à 40° ; introduire la lame, nettoyée très sommairement, et stabiliser la température ; attendre 10 minutes ; élever lentement la température. On a à ce moment une flore de cristaux du régime orienté avec, parfois, quelques cristaux du régime courbe. Les premières gouttes apparaissent presque aussitôt. On réduit immédiatement le courant de chauffage. La température continue à monter lentement pendant quelque

temps, sans atteindre le point de fusion ; enfin t_b se stabilise aux environs de 45° .

L'apparition des gouttes est brusque : à un moment donné il n'y a rien à la surface du cristal, un moment après la goutte est là. Les gouttes apparaissent de préférence sur les cristaux du régime orienté dont le développement est lent : peu de bourgeons colorés, croissance lente des individus extrêmes. Elles n'apparaissent pas sur les agrégats de petite taille qui ne se développent plus du tout ; sur les cristaux du régime courbe elles apparaissent assez rarement et toujours sur des individus de grande taille ayant atteint ou près d'atteindre leur taille limite.

Le comportement des gouttes dépend de la nature de leur support. Sur un cristal du régime orienté la goutte garde son diamètre primitif (de l'ordre de 10μ) ; elle est mobile et reste rarement au repos. Sur les cristaux courbes les gouttes sont, au contraire, plutôt immobiles, mais capables de croître. En régime orienté il se forme rarement plus de 2 ou 3 gouttes sur le même agrégat ; en régime courbe un seul cristal peut supporter de nombreuses gouttes.

Lorsqu'on provoque, au moyen d'un échauffement local, la décroissance superficielle d'un cristal déjà vieux (§ 13), on voit apparaître autour des cratères colorés une multitude de très petites gouttes, pour la plupart immobiles. Ces gouttes n'apparaissent ni sur le cratère lui-même, ni dans son voisinage immédiat : elles se groupent à une certaine distance, en formant une couronne autour du cratère. Elles n'apparaissent jamais sur les cristaux très jeunes ; sur les cristaux plus âgés elles sont de courte durée — leur diamètre diminue jusqu'à ce qu'elles deviennent invisibles. Sur les cristaux dont la croissance tend déjà à se ralentir, tout en restant d'ailleurs très perceptible, les gouttes sont stables. Un groupe de gouttes immobiles constitue un excellent point de repère, plus stable que les cratères colorés (§ 13) qui tendent à s'effacer peu à peu.

Les cratères colorés qui proviennent de la décroissance spontanée donnent souvent lieu à des phénomènes analogues, si les conditions sont propices en général à la formation des gouttes.

Solidification des gouttes. — Origine du régime courbe. — La vie d'une goutte peut se prolonger pendant toute la durée d'une expérience, mais souvent — et d'autant plus souvent que la température est plus basse — on voit une goutte se solidifier brusquement. Un petit cristal apparaît à sa place, semblable aux cristaux qui se forment *sur* la lame. Il croît un peu et prend l'aspect caractéristique des cristaux de paratoluidine — ce qui prouve que la goutte était bien de la paratoluidine liquide. L'orientation de ses arêtes principales ne coïncide pas avec celles du cristal primitif.

Parfois la goutte, en se solidifiant, donne naissance à plusieurs cristaux d'orientation différente. Si la solidification a lieu tout près du bord du cristal primitif, un des petits cristaux en se développant peut franchir le bord et se trouver dans l'espace libre. Sa croissance devient alors plus énergique et il présente toutes les caractéristiques d'un cristal du régime courbe — couleur, courbes prononcées, mode d'évolution.

Ce n'est que dans ces circonstances que j'ai pu observer jusqu'ici la naissance d'un cristal du régime courbe, mais il ne semble pas douteux que tous les cristaux du régime courbe aient une origine analogue. Il reste encore à établir, s'ils peuvent se former directement sur l'acier ; peut-être une couche intermédiaire de petits cristaux enchevêtrés est-elle nécessaire. Mais un point semble clair : *le cristal se développe en régime courbe, s'il ne repose sur son support que par une portion négligeable de sa surface.*

15. Mouvement spontané des gouttes. — En régime orienté la goutte se met le plus souvent en mouvement à l'instant même de son apparition. Ce mouvement peut être qualifié de spontané, par opposition aux mouvements provoqués par la croissance du cristal et que nous décrirons tout à l'heure.

La vitesse du mouvement spontané est de l'ordre de 0,001 à 0,01 cm/sec. (indication très approximative : il faut quelques secondes ou quelques dizaines de secondes pour franchir quelques dixièmes de millimètre). Sur une surface plane le mouvement est rectiligne et de direction quelconque. Mais la surface d'un agrégat cristallin n'est plane que sur de petites étendues : les différents individus qui composent l'agrégat n'atteignent pas la même épaisseur finale, de sorte que la même couleur blanche correspond à des plages d'épaisseur différente, séparées par des frontières nettes se détachant en noir sur blanc.

D'après l'aspect d'une telle frontière il est impossible de dire si elle se trouve au recto ou au verso du feuillet cristallin. Pour les gouttes cette discrimination est possible : celles qui sont au verso présentent une teinte gris brunâtre ; celles qui se trouvent au recto sont d'un gris plus pur. Quand une goutte, se déplaçant à la surface du cristal rencontre une frontière entre deux plages, on constate ou bien qu'elle continue son mouvement comme si la frontière n'existait pas, ou bien que la frontière agit comme un obstacle infranchissable : la goutte s'arrête net, ou rebrousse chemin, ou se déplace le long de la frontière. Il est évident que l'interaction ne peut se produire que si la goutte et la frontière se trouvent sur le même côté du feuillet. Et en effet, dans les cas rares, où j'ai pu observer deux gouttes de nuance différente s'approcher de la même frontière, une seule était arrêtée et l'autre passait à travers.

Arrivée au bord du cristal la goutte continue son mouvement en longeant le bord avec une vitesse généralement accrue. Les arêtes principales n'exercent aucun effet spécial.

Mouvement provoqué. — Le mouvement spontané n'a lieu que si la température est relativement constante et si l'agrégat cristallin ne manifeste aucun symptôme de croissance au voisinage de la goutte.

Quand la température s'élève, les phénomènes de croissance s'accroissent. Aux extrémités de l'agrégat la croissance des individus colorés et l'apparition de nouveaux bourgeons se font plus vives. Sur la surface blanche de l'agrégat les frontières noires commencent à se déplacer : ce mouvement tend à niveler les épaisseurs.

Si une goutte se trouve à ce moment sur l'agrégat, elle vient d'un seul bond se placer *dans l'angle avancé d'un des individus extrêmes les plus éloignés du tranchant* et en principe elle n'en sort plus (fig. 10, p. 27). Parfois elle exécute des mouvements de va-et-vient de faible amplitude, comme si elle était attachée avec un élastique à son emplacement préféré.

Il semble évident que la surface cristalline est devenue le siège de forces superficielles qui tendent à repousser la goutte le plus loin possible du tranchant.

16. Bourgeonnement forcé. — Si nous élevons toujours la température, la goutte semble franchir le contour du cristal. Un bourgeon vivement coloré se forme à cet endroit ; il se développe en largeur et surtout en longueur avec rapidité. Lorsque la couleur du bourgeon s'approche de celle de l'individu-support, la goutte s'élance de nouveau, un nouveau bourgeon se forme et ainsi de suite. Cette chaîne de protubérances s'allonge à vue d'œil, avec une vitesse de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre par seconde (fig. 11, p. 27).

Tout le long de la chaîne des ondes colorées se déplacent ; près de la base ce sont des bandes parallèles ; à l'extrémité avancée, là où la croissance est la plus violente, ce sont des nappes curvilignes. Le phénomène est d'une beauté et d'une variété remarquables.

La forme de ces bourgeons forcés présente quelques particularités. Les chaînons successifs sont d'autant plus grands que le phénomène est plus rapide. On peut constater qu'au début *leur contour reproduit assez exactement la forme d'une flamme*, par exemple d'un bec Bunsen (fig. 12, p. 27). Ensuite, les arêtes principales apparaissent ; l'une d'elles est plus développée que l'autre, de sorte qu'il y a des bourgeons « droits » (l'arête privilégiée se trouve à droite) et des bourgeons « gauches ». Le choix entre ces deux alternatives semble être dû au hasard : dans une même chaîne les « droits » et les « gauches » se succèdent irrégulièrement.

Une fois commencé, le bourgeonnement forcé se prolonge automatiquement. Les chaînes se développent peu en largeur, mais leur longueur peut atteindre plusieurs centimètres. Si l'on stabilise la température, le phénomène devient plus calme, plus lent ; les chaînons successifs sont plus petits et développent plus tôt leurs arêtes principales.

Dans tout bourgeonnement forcé on constate *toujours* la présence d'une goutte à l'extrémité avancée. Si la goutte se solidifie, la chaîne cesse immédiatement de s'allonger.

Un agrégat cristallin peut développer plusieurs chaînes à la fois. Elles sont obligatoirement parallèles, parce que les arêtes principales de tous les individus ont la même direction.

Interaction des gouttes avec les bandes colorées. — Il arrive des cas où la croissance est suffisamment prononcée pour que les bandes colorées se déplacent à la surface des individus extrêmes — et en même temps suffisamment faible pour que les gouttes puissent se promener sur ces individus sans être obligées de se placer dans l'angle le plus avancé.

La goutte se trouve sur la plage 1 (fig. 13). La frontière F qui sépare les plages 1 et 2 avance ; à un moment donné elle accroche la goutte. Celle-ci peut alors se laisser entraîner passivement, mais il arrive aussi que la goutte rebondit vers l'autre limite (F') de la plage 1 et *laisse derrière elle une trace colorée* — couleur de la plage 2.

La frontière F' repousse la goutte à son tour et ainsi de suite ; la goutte

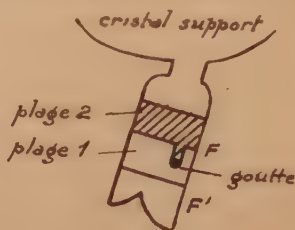


Fig. 13.

exécute un mouvement désordonné entre les deux frontières. La couleur de la plage 2 suit la goutte dans tous ses déplacements, de sorte que la plage 1 est bientôt entièrement envahie.

La plage 2 est plus épaisse que la plage 1 ($e_2 > e_1$), de sorte que l'avancement de la couleur 2 peut être considéré comme la croissance d'un feuillet cristallin d'épaisseur $\varepsilon = e_2 - e_1$. La goutte intensifie localement la croissance du feuillet ε ; il s'agit là en somme d'un phénomène analogue au bourgeonnement forcé.

En résumé on peut dire que l'observation des gouttes est un précieux auxiliaire dans l'étude de la croissance. L'existence même de ces gouttes — en contact apparent avec le solide et pourtant en surfusion ; leurs mouvements provoqués par la croissance ; leur action en quelque sorte catalytique sur la croissance — tout semble montrer que la croissance est liée à des *phénomènes superficiels* qui deviennent ainsi accessibles à l'observation directe (v. § 26).

BIBLIOGRAPHIE

1. J. PERRIN, *Ann. de Phys.*, 9^e série, t. **10**, p. 160 (1918).
2. R. MARCELIN, *Ann. de Phys.*, 9^e série, t. **10**, p. 185 et 189 (1918).
3. R. WOOD, *Optique Physique*, vol. I, p. 207 (éd. française, 1913).
4. R. MARCELIN, *Mémoire inédit*, cité par André MARCELIN (v. 6).
5. A. MARCELIN et S. BOUDIN, *C. R.*, t. **190**, p. 1496 (1930) et t. **191**, p. 31 (1930).
6. A. MARCELIN, *J. Ch. Phys.*, t. **28**, p. 605 (1931).
7. F. RÜDORFF, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, t. **12**, p. 252 (1879),
8. E. RUDOLFI, *Z. für physik. Ch.*, t. **66**, p. 721 (1909).
9. G. FRIEDEL, *Leçons de Cristallographie*, p. 260 (1926).
10. M. VOLMER, *Z. physik. Ch.*, t. **102**, p. 269 (1922).

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE QUANTITATIVE

CHAPITRE VI

TECHNIQUE DES MESURES

17. L'observation directe permet déjà de dégager quelques ordres de grandeur et d'amorcer ainsi l'étude quantitative. C'est ainsi que nous avons déjà mentionné les ordres de grandeur suivants : température optimum pour la formation des cristaux ; épaisseur minimum des strates colorées ; dimensions habituelles des cristaux (en surface et en épaisseur) ; diamètre des gouttes ; vitesse du mouvement spontané des gouttes ; vitesse d'allongement des « bourgeons forcés »

Une étude quantitative plus poussée pourrait être poursuivie dans deux directions. On peut considérer l'ensemble des cristaux formés au cours d'une expérience comme un tout, appliquer les méthodes statistiques, calculer les moyennes et les courbes de répartition (*) et étudier ainsi l'influence des conditions extérieures (température, sursaturation, etc.), sur les propriétés telle que la taille limite, l'allongement, la vitesse de changement de coloration, etc.

D'autre part, étant donné l'indépendance assez complète de l'individu vis-à-vis de ses voisins, nous pouvons étudier la croissance d'un individu dans le temps ; établir la loi d'accroissement de surface, de l'évolution du contour, etc. Une étude comparative de plusieurs individus permettrait de dégager les lois générales et, peut-être, de découvrir la cause des différences individuelles.

Nous avons essayé d'amorcer une telle étude individuelle et comparative. Etant donné que l'individualité est beaucoup plus marquée en régime courbe qu'en régime orienté, nous avons fait nos mesures sur les cristaux courbes.

Les mesures ont porté sur trois variables : temps, surface, largeur (dis-

(*) Ainsi par exemple M. STRAUMANIS (1) a étudié la fréquence d'apparition de certaines faces dans les amas pyramidaux de cadmium cristallisé.

tance entre les arêtes principales). L'épaisseur n'est parfaitement définie que dans les ordres inférieurs des teintes ; dans les ordres supérieurs il est trop facile de confondre le vert ou le rose avec la teinte analogue d'un ordre voisin. D'ailleurs l'épaisseur varie d'une façon trop chaotique et trop accidentelle ; son étude exigerait une technique compliquée (cinématographie rapide en couleurs).

Par contre l'invariabilité de l'épaisseur est très facile à constater avec une grande précision et, en étudiant l'évolution de la surface et du contour d'un cristal, nous avons toujours pu noter si l'épaisseur était constante et même — lorsqu'elle ne l'était pas — quel était l'ordre de grandeur de la vitesse de sa variation.

18. Photographies sur film. — Le microscope est disposé comme pour une expérience ordinaire, mais l'oculaire ordinaire est complété par un « Mikro-phot » de Zeiss. Ce dispositif comporte un prisme semi-argenté qui divise la lumière incidente en deux faisceaux ; le plus faible (1 % environ) est reçu par l'œil de l'observateur, le reste est envoyé dans l'appareil de prise de vues cinématographiques. Ce dernier (un « Kinamo » de Zeiss-Ikon pour film normal de 18×24 mm.) est accouplé avec un moteur à ressort, dont le mouvement peut être déclenché ou arrêté à volonté à l'aide d'un bouton de commande.

Le microscope est éclairé avec une lampe à arc de 5 ampères. La lumière est filtrée à travers une cuve d'eau ; l'expérience montre que cet éclairage intense ne détruit pas les cristaux et même ne modifie pas l'allure générale de leur croissance (voir toutefois, § 6, l'effet de la même lumière quand la lame est en mica).

L'expérience est conduite de la manière suivante : on produit sur la lame un dépôt cristallisé ; on observe l'apparition des cristaux sur le tranchant ; on choisit un individu qui croît plus rapidement que ses voisins (ce qui présage une taille limite assez grande) et on commence la prise de vues. Le temps est mesuré avec un compte-secondes : on déclenche le mouvement ; en même temps on appuie sur le bouton de commande du moteur et on le lâche aussitôt. Pendant le temps très court où le bouton reste abaissé, une petite longueur de film passe devant l'objectif et on enregistre 3 ou 4 images. Dix ou quinze secondes après (suivant l'intervalle choisi) on appuie de nouveau et ainsi de suite. Durant l'intervalle entre deux prises successives un écran noir placé devant la source lumineuse intercepte la lumière ; on appuie une fois sur le bouton pour qu'une petite longueur de film se déroule dans l'obscurité.

Ainsi on obtient sur le film une alternance de portions exposées et de portions non-exposées d'à peu près égale longueur (3 ou 4 images). Chaque tranche non-exposée indique d'une façon nette la séparation entre deux prises successives. Si on ne prenait pas cette précaution d'intercaler du film non-impressionné entre les prises de vues, il serait difficile de dire, par exemple, si telle image est la quatrième de la tranche prise au moment n ou la première de la série $n + 1$.

Comme l'appareil en marche enregistre 16 images par seconde, une tranche de 3 ou 4 images correspond à un intervalle de $1/8$ ou $3/16$ de seconde ; on peut négliger cette durée et dire que toutes les images comprises entre deux parties non-exposées du film ont été prises simultanément. Il n'est pas inutile d'avoir plusieurs images se rapportant au même instant : les trépidations du moteur peuvent se transmettre aux autres parties de l'appareil et provoquer un léger flou dans quelques images ; on choisit alors dans la tranche l'image la plus nette.

Chaque cristal photographié donne ainsi une succession d'images se rapportant aux différents moments de son histoire à 10 (ou 15) secondes d'intervalle. Une série de 15 à 30 instants permet d'établir une courbe qui rend très exactement l'allure de la croissance. Souvent on commence à photographier un cristal et, quelque temps après, il lui arrive un accident : il se décroche du tranchant, ou bien il se plie légèrement au milieu, de sorte que sa moitié supérieure sort du plan de l'observation et devient invisible ; ou bien un cristal voisin, croissant rapidement en surface, vient à recouvrir en partie le cristal photographié, etc. On obtient alors une série tronquée, comprenant 10 instants ou même moins ; la courbe tracée d'après cette série n'exprime que le début de la croissance. D'autre part *toutes* les courbes sont tronquées au début, parce que la prise de vues ne commence que lorsque le cristal a déjà atteint un certain développement.

L'obtention de courbes de croissance à *épaisseur constante* présente une autre difficulté : dans l'état actuel de la technique expérimentale nous n'avons aucun moyen de prévenir l'« accident » qui déclenche le changement d'épaisseur (§ 8). Nous n'avons d'autre ressource que de photographier le cristal jusqu'au moment où son épaisseur commence à changer, dans l'espoir de tomber tôt ou tard sur un cas d'épaississement très retardé. On améliorera un peu les chances en choisissant des cristaux aussi isolés que possible ; c'est en effet à l'intersection du cristal avec un cristal voisin que les phénomènes d'épaississement prennent naissance.

19. Mesure des surfaces. — Les cristaux sont représentés sur le film le plus souvent avec un grossissement d'environ 50 ou 90 diamètres, suivant l'oculaire employé (K 10 ou K 20 de Zeiss) (*). Ces images sont encore trop petites, pour que leurs surfaces puissent être mesurées avec un planimètre Amsler ; on peut les agrandir avec un agrandisseur photographique ordinaire. J'ai obtenu ainsi des images projetées sur un verre dépoli ; le grossissement était de 4,5 diamètres par rapport au film et par conséquent, d'environ 225 diamètres par rapport aux dimensions réelles des cristaux photographiés avec l'oculaire « K 10 ». L'emploi de l'agrandisseur présente aussi l'avantage d'éviter les détériorations du film qui pourraient se produire si l'on promenait la pointe du planimètre directement sur le film.

Je me suis servi d'un agrandisseur Noxa réglé une fois pour toutes sur le

(*) Le grossissement n'est pas tout à fait constant, parce que le plan d'observation et la longueur du trajet lumineux depuis l'objet jusqu'au film peuvent varier d'une expérience à l'autre.

le rapport 1 : 4,5 et disposé conformément à la fig. 14. Le planimètre était un Amsler ordinaire de la fabrication H. MORIN.

Le contour des images à planimétrer n'est pas absolument net. En photographiant les cristaux on photographie, en somme, des objets lumineux qui se

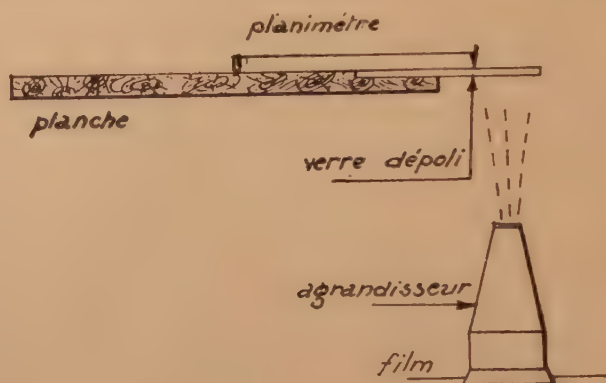


Fig. 14.

détachent sur un fond noir, lui-même assez lumineux : ces conditions ne permettent pas d'obtenir une image très nette. En agrandissant l'image un peu floue obtenue sur le film, on agrandit en même temps le flou. Il en résulte de l'imprécision dans la délimitation des surfaces à planimétrer. Pour augmenter la précision des mesures j'ai pris l'habitude de faire cinq fois, au lieu d'une seule, le tour du contour et de diviser par cinq le chiffre lu sur la roulette ; ensuite je recommençais l'opération et je comparais les deux résultats. Ces deux opérations quintuples concordaient généralement à 1 % — 2 % près ou même au-dessous ; tandis que deux opérations simples (un seul tour par opération) donnaient souvent des divergences allant jusqu'à 10 %.

Voici un exemple typique de mesure :

TABLEAU I

Tours	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Lecture sur la roulette.....	264	693	1112	1531	1959	2386	2812	3243	3674	4098	4524

$$1^{\text{re}} \text{ opér. : } \frac{2386 - 264}{5} = 424,4$$

$$2^{\text{e}} \text{ opér. : } \frac{4524 - 2386}{5} = 427,6$$

Concordance : 0,75 % env. — Moyenne : 426,0 soit approximativement 0,034 mm² (tandis que le 2^e tour à lui seul donne 419 et le 7^e tour donne 431).

20. Mesure de la largeur. — Se fait commodément avec un comparateur directement sur le film, sans agrandissement supplémentaire. On commence par

CHAPITRE VII

RÉSULTATS DES MESURES

21. 1° *Evolution de la surface.* — Les figures 15 à 18 représentent la croissance en surface de douze cristaux très dissemblables quant à leur taille, forme,

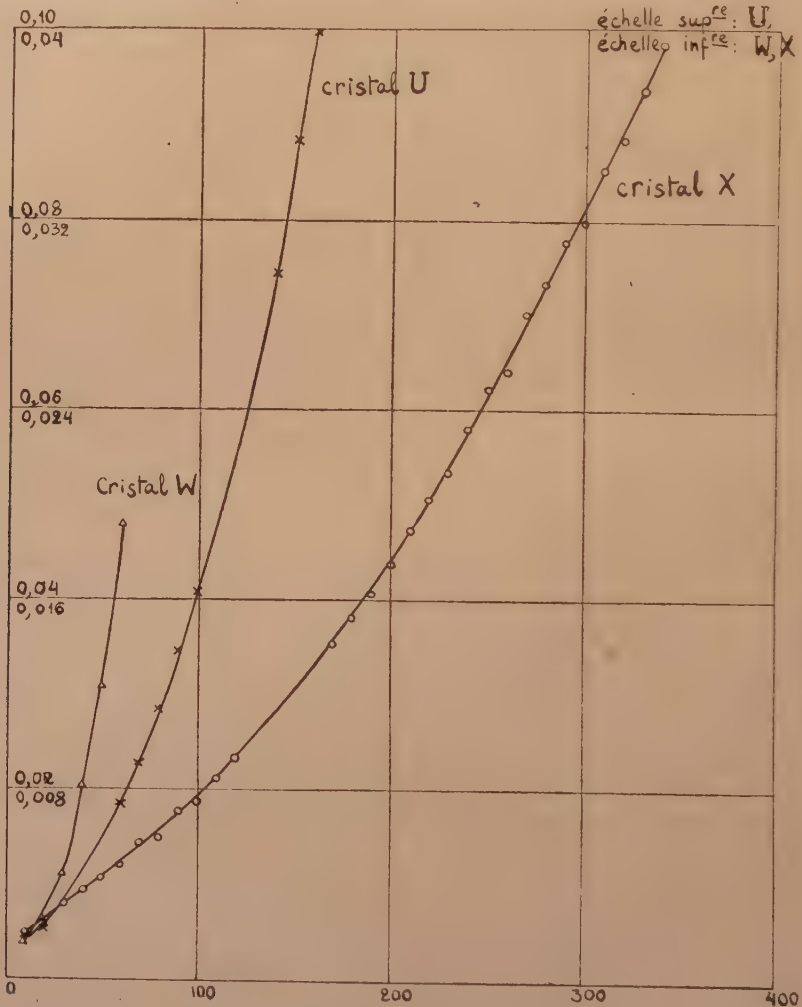


Fig. 15. — Début de la croissance (courbes à allure parabolique). — Abscisses : temps en sec. — Origine arbitraire. — Ordonnées : surface en mm².
 Les courbes X et W sont à la même échelle ; pour la courbe U l'échelle des ordonnées a été réduite dans la proportion 1 : 2,5. — On peut constater l'énorme différence des vitesses de croissance.

vitesse de croissance, etc. Deux d'entre eux (crist. V, fig. 16 et crist. I, fig. 18) croissaient à épaisseur variable, les autres à épaisseur constante. Dans toutes

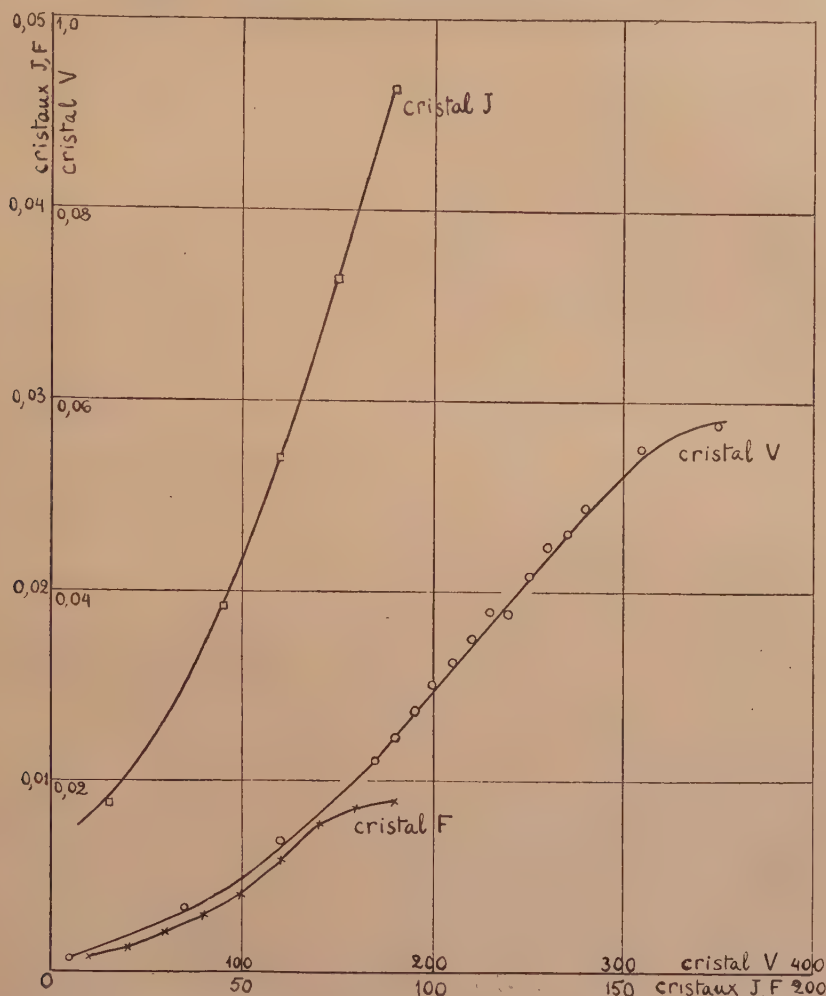


Fig. 16. — Début et milieu de la croissance (courbes à allure d'abord parabolique, puis rectiligne ; pour les cristaux F et V, début de l'allure asymptotique).

Abscisses : temps en sec. — Origine arbitraire. — Ordonnées : surface en mm².

Pour le cristal V l'échelle des deux axes a été réduite dans la proportion 1 : 2 ; les pentes dS/dt restent comparables.

les courbes l'origine des temps est arbitraire, la première photo étant affectée de l'abscisse « 10 » ou « 15 » suivant que les photos sont prises à 10 ou 15 secondes d'intervalle.

On remarquera que les courbes présentent une allure soit parabolique, soit rectiligne, soit asymptotique (tendant vers une limite horizontale) ; dans certaines courbes (notamment V, F, Z, I, Y) on observe la succession de deux on

trois allures. Nous avons déjà dit que chaque courbe expérimentale ne représente qu'une fraction de l'histoire complète du cristal ; l'ensemble des courbes expérimentales nous permet de pressentir que *la courbe complète aurait eu la même forme pour tous les individus examinés.*

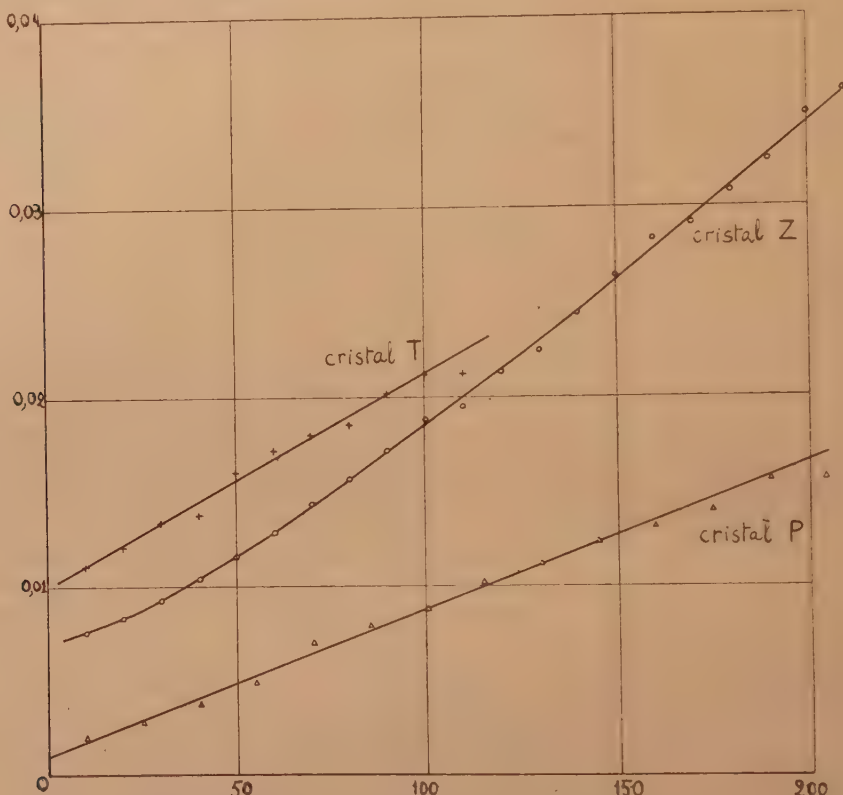


Fig. 17. — Milieu de la croissance (courbes à allure rectiligne).
Abscisses : temps en sec. — Origine arbitraire. Ordonnées : surface en mm².

Au début de la croissance $\frac{dS}{dt}$ croît : allure parabolique.

Au milieu de la croissance $\frac{dS}{dt}$ reste constant : allure rectiligne.

A la fin de la croissance $\frac{dS}{dt}$ tombe jusqu'à 0 : allure asymptotique.

Des données objectives nous permettent d'affirmer que les courbes paraboliques (fig. 15) correspondent à des cristaux plus jeunes que ceux représentés par les courbes rectilignes et asymptotiques. Ainsi, par exemple, la prise de vues sur les cristaux U, W et X a été interrompue tout simplement parce qu'ils avaient dépassé le champ du microscope, même avec le grossissement le plus faible disponible. En observant ensuite, sans la photographe, une partie du

crystal X, j'ai pu poursuivre sa croissance jusqu'à la limite. Au moment de l'interruption de la prise de vues le cristal X n'avait atteint qu'environ $1/4$ ou $1/3$ de sa taille-limite.

Au contraire, pour les cristaux I et Y (allure asymptotique), la prise de

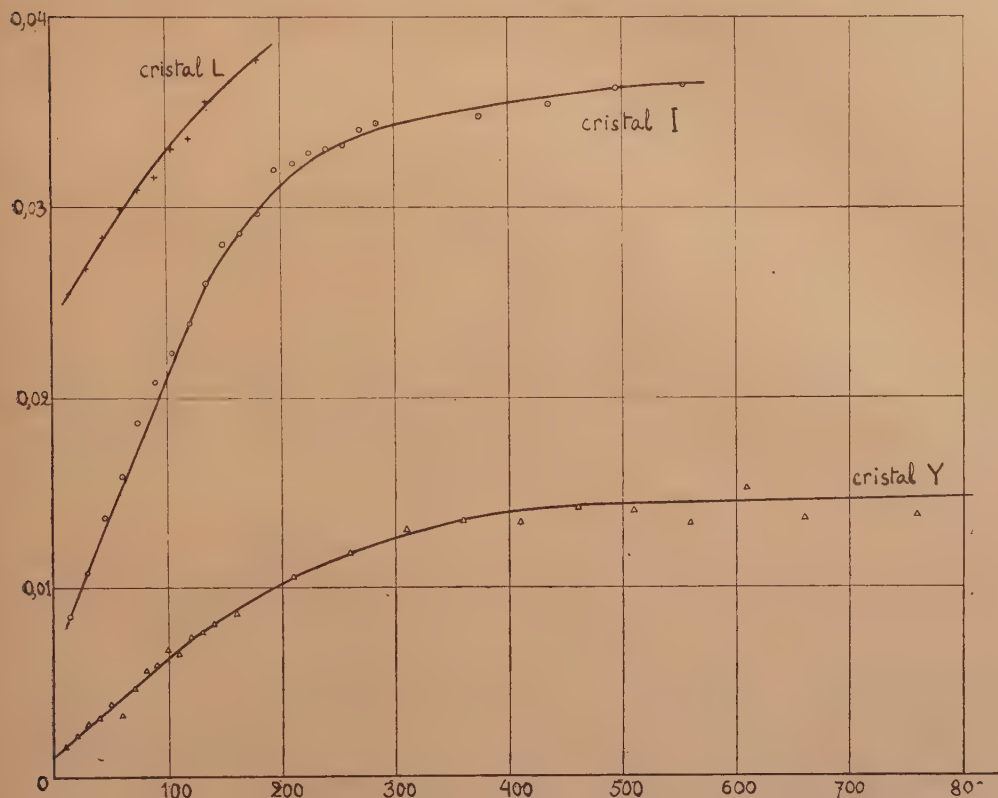


Fig. 18. — Milieu et fin de la croissance (courbes à allure rectiligne, puis asymptotique ; pour le cristal Y, début de la décroissance).

Abscisses : temps en sec. — Origine arbitraire. — Ordonnées : surface en mm^2 .

vues a été interrompue parce que la taille restait stationnaire et commençait même à diminuer.

La première photo du cristal T (allure rectiligne) a été prise 3 minutes après le début de la croissance. Quelques minutes après la prise de la dernière photo la décroissance était déjà visible. La courbe T représente donc bien le milieu de la croissance.

La succession des trois époques de la croissance est particulièrement apparente dans les courbes V et F.

Nous essayerons plus loin (§ 27) d'interpréter cette loi générale de l'évolution de la surface.

2° *Evolution de la largeur.* — Nous avons jugé utile de remplacer les courbes $l = f(t)$ par des courbes $f = f(t)$, où f représente le rapport entre la « dimension linéaire moyenne » du cristal, mesurée par $\sqrt{S}$, et la largeur l . Le cristal a

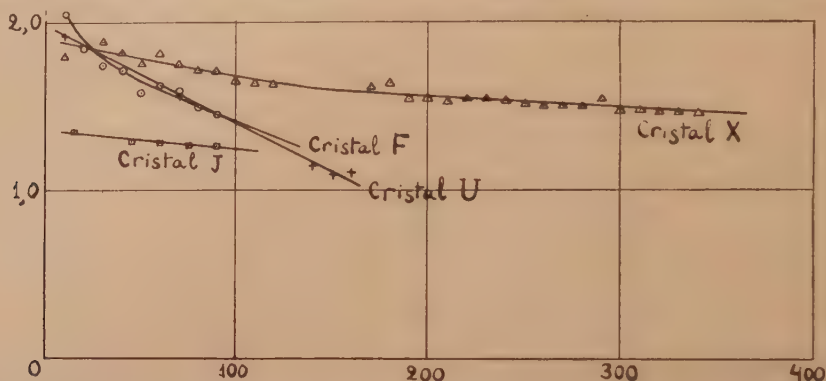


Fig. 19. — Évolution de la forme du contour : début et milieu de la croissance.

Abscisses : temps en sec. — Même origine que dans les figures 15 et 16. — Ordonnées : rapport $f = \sqrt{S}/l$ (nombre sans dimension).

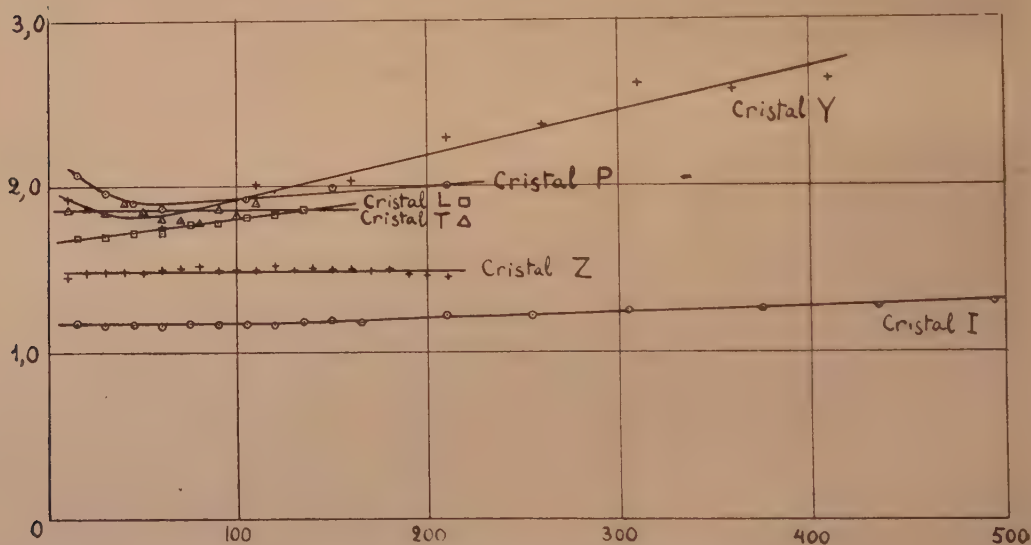


Fig. 20. — Évolution de la forme du contour : milieu et fin de la croissance.

Abscisses : temps en sec. — Même origine que dans les figures 17 et 18. — Ordonnées : rapport $f = \sqrt{S}/l$ (nombre sans dimension).

une forme d'autant plus allongée que f est plus grand ; l'évolution de ce facteur reproduit donc, sous une forme simplifiée, l'évolution de la forme du contour.

Les figures 19 et 20 donnent l'histoire du facteur f pour dix cristaux (dans les cristaux V et W la largeur n'était pas mesurable). Nous retrouvons les trois

époques dont il a été question au § 10 : f décroissant, f constant, f croissant. Si l'on compare les abscisses des figures 19 et 20 avec celles des figures 15 à 18, on constate qu'il y a une certaine coïncidence dans le temps entre les trois phases de la courbe surface-temps et les trois stades de l'histoire du facteur f , de sorte que :

— lorsque la croissance est accélérée ($\frac{dS}{dt}$ croît), le cristal devient plus large.

— lorsque la croissance est uniforme ($\frac{dS}{dt}$ constant), le cristal reste semblable à lui-même (croissance homothétique).

— lorsque la croissance est ralentie ($\frac{dS}{dt}$ diminue), le cristal s'allonge. D'ailleurs cette coïncidence n'est qu'approximative.

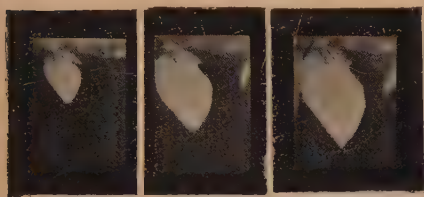


Fig. 21. — Croissance homothétique à épaisseur variable. Intervalles 75'' et 75''. — Gross. env. 50 $\times$. Pour les mesures effectuées sur ces trois photos, cf. fig. 18 et fig. 20, cristal I, 1^{er}, 6^e et 11^e point de la courbe.



Fig. 22. — Croissance homothétique à épaisseur constante. Intervalles 40'' et 40''. — Gross. env. 35 $\times$. Pour les mesures effectuées sur ces trois photos, cf. fig. 17 et fig. 20, cristal T, 1^{er} 5^e et 9^e point de la courbe.

3^o *Croissance à épaisseur variable.* — Nous constatons que la loi générale s'applique aussi bien aux cristaux d'épaisseur constante (par exemple courbes F, Y), qu'aux cristaux dont l'épaisseur varie (courbes V, I). Nous voyons ainsi une fois de plus que la croissance en surface est indépendante de la croissance en épaisseur, du moins en ce qui concerne l'allure générale.

4^o *Croissance homothétique.* — Pour mettre mieux en évidence le caractère homothétique de la croissance à l'époque où f reste constant (c'est-à-dire, approximativement, dans la partie « rectiligne » de la courbe de croissance), nous donnons ci-dessous deux exemples où figurent non seulement les dimensions $\sqrt{S}$ et l , mais aussi la longueur $\overline{OE}$ (notation de la fig. 3) :

TABLEAU III

		Cristal I (épaisseur variable)			Cristal T (épaisseur constante)		
Temps		0''	75''	150''	0''	40''	80''
en microns	$\sqrt{S}$	92,9	146	171	149	179	200
	l	79,2	127	144	81,9	99,3	110
	OE	129	203	249	348	402	451
	$\sqrt{S}/l$	1,17	1,15	1,19	1,82	1,80	1,82
	$\sqrt{S}/OE$	0,720	0,719	0,686	0,428	0,445	0,443

(voir fig. 21 et 22)

On voit donc que non seulement le rapport $f = \frac{\sqrt{S}}{l}$, mais aussi le rapport $\frac{\sqrt{S}}{OE}$ restent constants dans le temps avec des écarts qui ne dépassent pas 5 %.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. STRAUMANIS, *Z. physik. Ch. (B)* t. **13**, p. 318 (1931) et t. **19**, p. 63 (1932).

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE

CHAPITRE VIII

HISTORIQUE DES THÉORIES DE LA CROISSANCE

22. En 1885 Pierre CURIE ⁽¹⁾ a signalé qu'une masse cristalline doit tendre, tout comme une masse liquide, à prendre la forme qui correspond au minimum de l'énergie superficielle. Mais, tandis que pour les corps isotropes ce minimum correspond à la forme sphérique, l'énergie superficielle des corps anisotropes présente des minima accentués suivant certains plans, Il est donc clair qu'un cristal doit tendre à se limiter par des surfaces planes.

Le *mécanisme* par lequel une telle tendance pourrait être réalisée restait à découvrir. Pierre CURIE a supposé qu'un cristal plongé dans une eau-mère exactement saturée croît sur certaines régions de la face et décroît sur d'autres, jusqu'à ce que le minimum d'énergie superficielle soit atteint. O. LEHMANN ⁽²⁾ et A. BERTHOUD ⁽³⁾ ont essayé de démontrer qu'un tel processus aurait été contraire au deuxième principe de la thermodynamique. J. VALETON ⁽⁴⁾ et A. NEUHAUS ⁽⁵⁾ ont montré expérimentalement qu'un cristal de forme quelconque, plongé dans une solution saturée, ne subit aucun changement.

G. WULFF ⁽⁶⁾, en développant l'idée de CURIE a montré qu'à l'intérieur du polyèdre réalisant le minimum d'énergie superficielle il existe un point O tel, que les distances de O aux différentes faces sont proportionnelles aux constantes capillaires de ces faces. En d'autres termes, le polyèdre idéal a la forme d'un cristal qui se développerait à partir d'un germe (de dimensions négligeables) placé en O et dont les faces avanceraient avec des vitesses proportionnelles à leurs constantes capillaires.

C'est ainsi que WULFF a été amené à formuler la première théorie de la croissance : *les vitesses de croissance des différentes faces d'un cristal* (c'est-à-dire les vitesses avec lesquelles les faces avancent normalement à elles-mêmes) *sont proportionnelles à leurs constantes capillaires.*

Déjà WULFF lui-même a remarqué que le mécanisme régulier de la croissance tend à être troublé par les courants de concentration qui prennent nais-

sance autour du cristal ; par conséquent la forme idéale de CURIE n'est jamais réalisée. J. VALETON ⁽⁷⁾ a signalé une autre cause de perturbation. Son raisonnement peut être mis sous la forme suivante :

— Une face cristalline qui croît dans une solution sursaturée de concentration C_2 appauvrit cette solution dans son voisinage immédiat. En régime stationnaire la concentration C_1 au contact de la face est constante et inférieure à C_2 . On peut admettre que, pour de petites valeurs de surconcentration, la vitesse de croissance est égale à :

$$v = k(C_1 - C_0)$$

où C_0 est la concentration de la solution saturée et k une constante de la face.

Si la diffusion dans la solution est très rapide, C_1 est toujours très voisin de C_2 et le rapport des vitesses de croissance de deux faces F' et F'' est très voisin de $\frac{k'}{k''}$. C'est le cas envisagé par WULFF : le rapport des vitesses de deux faces dépend uniquement des propriétés de ces faces.

Au contraire, si la diffusion est très lente, C_1 descend notablement au-dessous de C_2 . Il est évident qu'une face appauvrit la solution d'autant plus vite qu'elle croît plus vite ; par conséquent l'abaissement de C_1 est surtout sensible pour les faces dont le coefficient k est grand. On voit que, dans l'expression de v , les différences de C_1 tendent à compenser les différences de k , autrement dit, la diffusion lente tend à égaliser les vitesses effectives de croissance des différentes faces. On démontre qu'à la limite (diffusion infiniment lente ou cristallisation infiniment rapide), la vitesse de croissance devient isotrope (*).

VALETON n'a pas cherché lui-même les causes physiques de l'anisotropie du coefficient k (sauf une courte allusion à la structure des cristaux polaires) ⁽⁸⁾. M. BORN et O. STERN ⁽⁹⁾, en se tenant à la théorie de WULFF, ont calculé l'énergie superficielle des cristaux polaires à partir du modèle bien connu de BORN.

M. VOLMER et A. WEBER ⁽¹¹⁾, puis H. BRANDES ⁽¹²⁾, en se basant sur la notion de couche d'adsorption de VOLMER (v. plus loin) ont développé une théorie de formation des plans réticulaires à partir de germes à deux dimensions. Ils ont admis que la formation d'un tel germe est un processus relativement lent : dès que le germe est présent, le nouveau plan réticulaire s'étend rapidement sur toute la face. Ainsi l'avancement normal de la face (qui est proportionnel au nombre de plans réticulaires successivement formés dans l'unité de temps) est d'autant plus rapide que les germes se forment plus vite. La formation des germes est elle-même subordonnée à des considérations d'énergie superficielle et d'énergie de contour ; on revient ainsi à l'idée de WULFF, quoiqu'il ne s'agisse plus de la proportionnalité pure et simple entre la vitesse et la constante capillaire.

W. KOSSEL ⁽¹³⁾ et, indépendamment de lui, I. STRANSKI ⁽¹⁴⁾ ont développé

(*) G. FRIEDEL ⁽¹⁰⁾ a développé la théorie de Valetton et a montré comment la cristallisation dans un milieu à diffusion lente peut conduire à des formes courbes. Il ne semble pas qu'il y ait une relation entre ces formes et celles que nous avons observées.

une conception, somme toute, voisine de la précédente, en se servant de considérations énergétiques plus directes. Ils ont montré que toute molécule qui vient s'intégrer à la surface cristalline dégage une certaine énergie et que cette énergie est d'autant plus grande que la molécule nouvellement arrivée est « mieux entourée » (fig. 23). Une molécule qui tombe et s'incorpore en *a* dégage plus d'énergie qu'en *b* ; en *b* plus qu'en *c* etc., jusqu'à *e* (les deux dernières inégalités ne sont, d'ailleurs, valables que pour les cristaux non-polaires). Or, les événe-

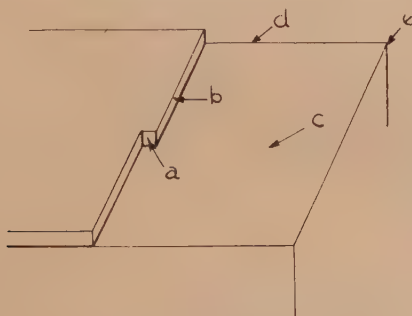


Fig. 23.

ments qui dégagent le plus d'énergie tendent à se produire le plus souvent ; une incorporation en *c* est donc plus rare qu'en *a*. Autrement dit : l'incorporation de la *première* molécule d'un nouveau plan réticulaire est un événement beaucoup plus rare que l'incorporation d'une molécule dans un plan réticulaire déjà amorcé. Et comme c'est le processus le plus lent qui détermine la vitesse globale d'un phénomène composé, il s'ensuit que la vitesse de croissance d'une face dépend en premier lieu de la fréquence d'incorporation du genre *c*.

Mais l'énergie de ces incorporations n'est pas la même pour toutes les faces ; KOSSEL a montré comment on peut la calculer dans quelques cas choisis parmi les plus simples. En principe on peut dire que cette énergie est minimum pour les faces de densité réticulaire maximum ; ce sont donc ces faces qui croissent le moins vite.

Or SOHNKE ⁽¹⁵⁾ et WULFF ⁽¹⁶⁾ avaient déjà signalé que la tension superficielle d'une face doit être à peu près proportionnelle à l'inverse de sa densité réticulaire. Par conséquent le mécanisme moléculaire de KOSSEL-STRANSKI, sans introduire la notion de l'énergie superficielle, vient en somme confirmer la théorie de WULFF généralisée.

Ainsi toutes les théories proposées jusqu'ici s'accordent à affirmer que toute face cristalline se caractérise par un coefficient de vitesse *intrinsèque* k qui est en relation étroite avec la constante capillaire de la face. Les vitesses *effectives* de croissance de deux faces F' et F'' seraient dans le rapport $\frac{k'}{k''}$ si le milieu extérieur n'intervenait pas. En fait le milieu intervient et, par exemple, si la diffusion est lente, le rapport des vitesses peut devenir notablement inférieur à $\frac{k'}{k''}$ (pour $k' > k''$) et se rapprocher de 1 (croissance isotrope).

23. Si l'on se représente la cristallisation comme un échange direct de molécules entre la phase saturée (vapeur ou solution) et la phase cristalline, on peut définir le coefficient k à un facteur près à partir de considérations cinétiques très simples. Soit : p la pression (gazeuse ou osmotique) de la phase sursaturée en contact avec la face cristalline ; p_0 la pression de saturation ; M le poids moléculaire de la substance ; R la constante de gaz ; T la température absolue ; N le nombre d'Avogadro. On a, d'après LANGMUIR (17),

$$n = \frac{Np}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

où n est le nombre de molécules qui viennent frapper un cm^2 de surface cristalline en une seconde. Il en résulte que

$$(1) \quad n - n_0 = \frac{N(p - p_0)}{\sqrt{2\pi MRT}},$$

n_0 étant la valeur de n pour $p = p_0$. Soit d'autre part m le nombre (par cm^2 et par seconde) de molécules qui s'intègrent à la surface cristalline. A la pression de saturation ce nombre prend une valeur m_0 juste suffisante pour compenser les pertes par évaporation. Si la vapeur est sursaturante ($p > p_0$), il y a un excédent de molécules incorporées et le cristal croît. On a notamment :

$$(2) \quad m = \frac{M\gamma v}{N}$$

(γ — masse spécifique de la substance ; v — vitesse de croissance de la face ; M et N comme tout à l'heure).

En réunissant les formules (1) et (2) et en posant $\alpha = \frac{m}{n}$, on obtient :

$$v = \frac{N^2}{M^{3/2} \sqrt{2\pi RT}} \cdot \alpha \cdot (p - p_0).$$

On voit que α joue ici un rôle tout à fait analogue à celui que k joue dans l'expression de vitesse donnée par VALETON (v. ci-dessus). En première approximation on peut négliger l'influence que la face peut avoir sur p (cas de diffusion rapide d'après VALETON) ; les vitesses des différentes faces sont alors proportionnelles à leurs α . Notons que α est une propriété anisotrope de la substance, plus exactement *propriété vectorielle discontinue* (*); d'autre part, de par sa définition, α est un nombre compris entre 0 et 1.

M. VOLMER et J. ESTERMANN (19) ont essayé en 1921 de déterminer le coefficient α du mercure solide. Les cristaux étaient obtenus dans le vide, en dirigeant un jet étroit (« Atomstrahl ») de vapeurs de mercure sur une paroi de verre maintenue à -50° . Le mercure se déposait sous forme de feuillets hexagonaux très minces, collés à la paroi par une portion de leur contour. D'une

(*) Cette notion est prise dans le sens que lui donne G. FRIEDEL (18).

mesure approximative des vitesses de croissance il résultait que les faces plates des feuillets avaient un α à peu près nul, tandis que les faces latérales donnaient pour α des valeurs de l'ordre de 1000 ! Ce résultat surprenant ne pouvait avoir qu'une seule explication : *la presque totalité des molécules qui frappent la face plate glisse sur cette face, franchit les arêtes et vient se congeler définitivement sur les faces latérales.* Ces molécules en mouvement forment une couche fluide, attachée à la matière solide sous-jacente, mais libre dans les deux autres dimensions.

D'après un travail ultérieur de VOLMER ⁽²⁰⁾ la couche mobile représente un état intermédiaire entre la vapeur et le cristal. Les échanges vapeur/couche mobile sont isotropes ; l'anisotropie du cristal n'intervient que dans les échanges couche mobile/cristal, notamment en déterminant la *densité superficielle* δ de la couche mobile sur chaque face. La vitesse de croissance est alors tout simplement proportionnelle à δ ou à δ^n , la valeur de n restant à déterminer expérimentalement. On voit que δ ou δ^n jouent ici le rôle de cette propriété fondamentale de la face que nous avons retrouvée dans toutes les théories de la croissance.

D'autre part, VOLMER suppose que δ est une fonction exponentielle du potentiel d'adsorption de la face et que ce potentiel est proportionnel à la constante capillaire. Sur les faces de clivage le plus facile (telles que les faces plates des feuillets de mercure), δ doit être beaucoup plus petit que sur les autres faces. Or la couche mobile recueille les condensations d'une manière isotrope ; par conséquent les différences de δ ne peuvent s'établir que si la face plate refoule régulièrement sur les faces latérales la presque totalité des condensations qu'elle reçoit.

Depuis 1926 les travaux de VOLMER ont pris une autre direction : il considère la couche d'adsorption comme le milieu dans lequel se forment les germes à deux dimensions des plans réticulaires (v. plus haut). Dans cette conception la densité δ et les transferts de face à face ne jouent plus qu'un rôle secondaire.

La notion de la couche d'adsorption de Volmer a une portée considérable sur la théorie de la croissance. Si cette couche existe, elle joue le rôle d'un collecteur qui recueille les condensations venues du dehors et les répartit entre les différents points de la surface cristalline suivant des normes qui n'ont plus rien à voir avec le milieu extérieur. Toutes les notions basées sur l'échange direct entre le cristal et le milieu sursaturé perdent leur sens — en particulier la notion du coefficient α . Le modèle cinétique de la croissance devient plus compliqué et plus souple.

L'expérience fondamentale de VOLMER et ESTERMANN est restée jusqu'ici la seule qui démontre l'existence d'une couche mobile d'adsorption *sur les cristaux en croissance*. Elle est corroborée de près par une expérience, due à VOLMER et ADHIKARI ⁽²¹⁾, qui met en évidence l'existence de cette couche sur les cristaux *en décroissance*. Voici le principe de cette expérience : on met en contact une aiguille de benzophénone solide avec une goutte de mercure de telle sorte qu'une partie de l'aiguille, y compris la pointe, reste en dehors du contact. Le mercure adsorbe la benzophénone ; on constate que l'aiguille se raccourcit : la pointe se rapproche de plus en plus de la goutte. Il y a donc un transport de matière entre

la pointe et la goutte, transport qui se passe très probablement à la surface de l'aiguille.

D'autres expériences (VOLMER et ADHIKARI ⁽²²⁾, MOLL ⁽²³⁾, VOLMER et RICHTER ⁽²⁴⁾, ESTERMANN ⁽²⁵⁾) ont montré que des substances *solides* (benzophénone, anhydride phtalique, argent métallique etc.) sont capables de s'étendre en couches mobiles sur des supports constitués par une matière étrangère, telle que le verre, le mica, etc. Tout en confirmant indirectement les idées de VOLMER, ces travaux n'apportent aucune preuve nouvelle de l'existence d'une couche de VOLMER à la surface même de cristaux en croissance.

CHAPITRE IX

APPLICATIONS DE LA THÉORIE DE VOLMER

24. Nous essaierons maintenant de faire une confrontation entre les théories qui viennent d'être exposées et les faits que nous avons recueillis en observant la croissance des cristaux de paratoluidine. Un premier point doit être élucidé avant tous les autres : la couche de VOLMER existe-t-elle ? Autrement dit : de deux hypothèses, la « classique » (« une molécule s'incorpore au solide à l'endroit même où elle le frappe ») et celle de VOLMER (« les molécules captées sont mobiles à la surface ou solide avant leur incorporation définitive ») — laquelle s'accorde le mieux avec nos observations ?

Nous montrerons d'abord que l'hypothèse classique est en contradiction directe avec deux de nos faits observés : l'existence des formes courbes et la croissance homothétique.

En effet, d'après l'hypothèse classique, une molécule qui frappe la surface cristalline ne peut que s'incorporer ou rebondir. Le choix entre ces deux alternatives est une affaire purement locale qui se joue entre la molécule et l'élément de surface frappé. Nous avons déjà défini le coefficient α (v. § 23) qui mesure la proportion des molécules incorporées et nous avons insisté sur le fait que α est une propriété vectorielle discontinue du cristal, présentant des minima brusques pour certaines directions.

Cette définition entraîne deux conséquences : (1) deux faces parallèles ont nécessairement le même α (caractère vectoriel) ; (2) les variations *continues* de la direction de la normale à la surface correspondent à des variations *discontinues* du coefficient α (caractère discontinu).

Or d'après nos observations (§ 21) un cristal du régime courbe peut croître homothétiquement (*), le rôle du centre d'homothétie étant joué par le point d'attache du cristal (**). Soit r le rayon-vecteur, c'est-à-dire la distance d'un point

(*) Nous rappelons toujours que nous faisons abstraction de l'épaisseur du feuillet, en supposant soit qu'elle est constante, soit que ses variations n'influent pas sur la croissance en surface. Par conséquent, les expressions telles que *homothétie*, *isotropie*, etc., ne s'entendent que dans un espace à deux dimensions.

(**) On pourrait admettre *a priori* que le centre d'homothétie ne coïncide pas avec le point d'attache et que, par conséquent, le point d'attache tendrait à se déplacer en « s'enfonçant » dans la lame. Cette tendance se heurtant à la réaction de la lame, le cristal tout entier se déplacerait dans le sens contraire.

Si de telles translations avaient eu réellement lieu, le raisonnement que nous sommes en train de faire n'aurait plus été valable. Mais nos expériences avec la décroissance provoquée (§§ 13 et 14) ont montré que le cristal croissant reste immobile par rapport à la lame.

du contour au centre d'homothétie ; menons par le point considéré la tangente au contour et soit d la distance de cette tangente au centre d'homothétie. Exprimons la croissance en donnant au rayon vecteur un petit allongement δr ; puisque la croissance est homothétique, $\frac{\partial r}{r}$ est constant sur tous les points du contour. En projetant δr sur la normale, nous avons (fig. 24)

$$\delta n = \delta r \cos (r, n) = \frac{\partial r}{r} \cdot d.$$

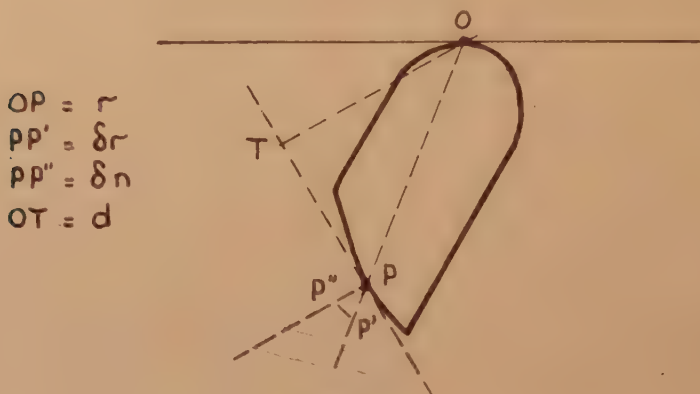


Fig. 24.

Pour deux points quelconques du contour on a

$$\frac{\partial n}{\partial n'} = \frac{d}{d'}$$

et, comme les avancements normaux δn sont proportionnels aux α ,

$$\frac{\alpha}{d} = \text{const.}$$

Par conséquent : (1) Les deux arêtes principales, ayant en général des d différents, ont des α différents.

(2) Dans les parties courbes du contour α varie comme d , c'est-à-dire d'une manière continue.

Ces conclusions sont en contradiction flagrante avec les propriétés du coefficient α que nous avons définies tout à l'heure. Nous pouvons donc dire que nos observations sont incompatibles avec l'hypothèse classique et, en général, avec toute hypothèse qui fait dépendre les vitesses de croissance d'une propriété soit vectorielle, soit discontinue de la matière cristalline. En fait, la croissance homothétique doit avoir nécessairement un mécanisme isotrope.

25. L'hypothèse de VOLMER nous fournit précisément la possibilité d'un tel mécanisme. D'après cette hypothèse, la croissance des faces latérales, c'est-à-dire

du « contour », est alimentée non seulement par les condensations recueillies par ces faces, mais aussi et surtout par les molécules captées par les faces plates. En prenant un feuillet suffisamment mince nous pouvons même négliger tout à fait les condensations reçues directement par la surface latérale (v. § 2).

Admettons donc que les vapeurs se condensent sur la face plate en formant un fluide adsorbé ; que ce fluide s'écoule par dessus des arêtes et qu'il se fige sur les faces latérales. Reste à voir s'il existe une loi de répartition de ce flux, compatible avec l'homothétie de la croissance et exempte de contradiction interne.

Considérons deux états infiniment voisins du contour — C et C' ; nous les supposons homothétiques avec le point d'attache comme centre d'homothétie.

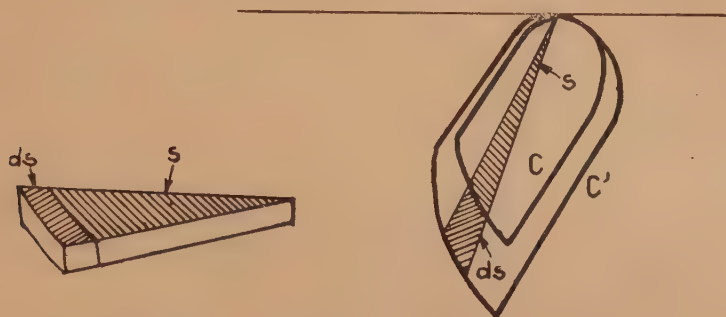


Fig. 25.

Soient S et m la surface et la masse du cristal à l'état C ; $S + dS$ et $m + dm$ — à l'état C'. Menons deux rayons-vecteurs issus du point d'attache de façon à délimiter un secteur à la surface du cristal (fig. 25).

Nous supposons que la vapeur adsorbée se répartit uniformément entre tous les points de la face adsorbante. Par conséquent, si la surface du secteur est égale à s , sa part dans la masse adsorbée est égale à $s.dm/S$.

D'autre part, la même masse dm , par sa congélation sur les faces latérales, crée la surface dS . La masse congelée dans le secteur considéré est égale à $ds.dm/dS$.

Or, d'après la loi d'homothétie, $ds/s = dS/S$. Par conséquent, à chaque instant, dans chaque secteur, la masse de la vapeur condensée est égale à la masse du fluide congelé (abstraction faite des condensations qui restent sur la face plate et dont la proportion est infime ; v. § 29). En étendant ce raisonnement aux secteurs infinitésimaux, nous pouvons énoncer la loi d'écoulement sous la forme suivante :

« Le flux total du fluide est nul à travers tout rayon-vecteur passant par le centre d'homothétie ».

Le mécanisme physique qui permet de réaliser cette condition reste à trouver. On pourrait admettre, par exemple, l'existence d'une force répulsive qui émanerait du centre d'homothétie et qui communiquerait à toute molécule mobile une forte accélération radiale — mais cette conception présente des difficul-

tés ; elle est notamment difficilement conciliable avec l'existence à la surface du cristal d'un grand nombre de molécules adsorbées inertes (§ 29). Nous préférons pour le moment laisser cette question ouverte (*), tout en soulignant que la loi d'écoulement énoncée ci-dessus est strictement isotrope et ne semble présenter aucune contradiction interne.

26. Nous venons de voir que, des deux hypothèses opposées, seule celle de VOLMER est compatible avec la croissance homothétique. Par conséquent l'existence de cette forme de croissance — surtout lorsqu'il s'agit d'un cristal à contour courbes — peut être considérée comme une preuve *expérimentale* de la réalité de la couche de VOLMER — une preuve non moins importante que l'expérience fondamentale de VOLMER et ESTERMANN.

Indépendamment de cette démonstration, nos observations sur les gouttes (chap. V) nous fournissent toute une série d'arguments en faveur de l'existence d'un film superficiel comme phase intermédiaire entre la surface cristalline et le milieu extérieur sursaturé. Nous allons examiner ces arguments dans leur ordre logique :

1^o *Formation des gouttes.* — Les gouttes ne peuvent se former qu'au sein du film superficiel. En effet, si l'on écarte cette possibilité, il ne reste que deux alternatives : formation aux dépens du solide et formation au sein de la vapeur. Si la première alternative était vraie, la surface solide autour d'une goutte nouvellement apparue devrait présenter des traces d'érosion locale — des « trous d'épingle » (qui devraient devenir visibles dès que la goutte aurait quitté son emplacement primitif) ou, plus probablement, des taches colorées d'aminçissement stratifié (v. § 13). En fait on n'observe rien de tel, à moins d'opérer avec un cristal qui présente précisément ces taches (v. plus loin). D'ailleurs une fusion locale, juste assez suffisante pour produire une goutte, est improbable par elle-même : quels seraient ses causes et son mécanisme ?

La deuxième alternative est encore moins admissible. Si les gouttes se forment au sein de l'atmosphère sursaturée, il est évident que la distribution des gouttes sur les différents individus serait due au hasard. En réalité nous observons que les gouttes apparaissent sur certaines espèces de cristaux et n'apparaissent jamais sur les autres espèces (v. § 14).

Nous devons donc admettre que les gouttes se forment au sein du film superficiel et, par là même, admettre l'existence de ce film. Dans la conception de VOLMER la densité superficielle du film doit être réglée par une sorte d'équilibre entre deux processus : enrichissement grâce aux apports venus du milieu extérieur et appauvrissement grâce à l'écoulement par dessus les arêtes. Ce deuxième mécanisme est constamment perturbé par les événements qui se produisent à la périphérie : croissance exagérée d'un bourgeon, manifestations d'anisotropie de la surface latérale (v. § 30) etc. L'équilibre présente donc des à coups et il peut se produire des surconcentrations locales. Or nous savons que la phase film

(*) Si l'on admet que la répartition de la vapeur adsorbée sur la surface peut être non-uniforme, la question change totalement d'aspect. V. au § 29 quelques remarques à ce sujet.

superficiel admet une certaine densité maximum, au delà de laquelle elle commence à se transformer réversiblement en phase liquide à trois dimensions. Les gouttes ne seraient donc autre chose que « les yeux de bouillon » dont parle M. André MARCELIN (26).

La surconcentration locale peut être provoquée par une cause extérieure. Nous avons observé (§ 14) des gouttes dans le voisinage (pas immédiat!) des taches colorées d'amincissement spontané ou provoqué. Ici la décroissance locale de la phase solide doit nécessairement enrichir la phase superficielle et donne lieu à des accidents de surconcentration.

En traduisant quelques-unes de nos observations sur les gouttes dans le langage moléculaire, nous apprenons que :

— Dans les conditions de formation des gouttes (gros individus, $t_0 > 40^\circ$) le film superficiel est saturé ou presque saturé. S'il en était autrement, la goutte se dissoudrait aussitôt formée.

— Le régime orienté montre plus de souplesse que le régime courbe. Les accidents de surconcentration sont plus fréquents, mais sont aussitôt liquidés : la goutte ne croît plus. En régime courbe les accidents sont plus rares et plus graves : les gouttes continuent de croître et il s'en forme plusieurs à la fois.

— Quand la croissance est très faible, le film est à peu près au repos, sauf quelques faibles courants de concentration qui provoquent ce que nous avons appelé « le mouvement spontané » des gouttes.

2° *Persistance des gouttes.* — Nous avons déjà remarqué (§ 14) que l'existence de l'état surfondu en contact avec la phase solide est impossible.

Il y a donc *quelque chose* qui s'interpose entre la goutte et le cristal, tout comme dans l'état dit sphéroïdal la vapeur s'interpose entre la goutte et la plaque chauffée. Ce rôle est rempli par le film superficiel (§ 29).

3° *Mouvement des gouttes.* — Dès que la croissance devient un peu vive, la goutte se précipite vers l'angle le plus avancé de l'agrégat et ne le quitte plus sauf quelques oscillations locales. Ce mouvement *prouve* que la surface du cristal croissant est le siège de forces dont les lignes aboutissent aux angles avancés, c'est-à-dire aux endroits où la croissance locale est particulièrement intense. Il est difficile d'interpréter ces lignes de forces autrement qu'en leur donnant la signification de *lignes de courant* d'un fluide matériel, répandu à la surface du cristal et dont l'écoulement se dirige vers les endroits où la croissance est très vive. Autrement dit nous postulons l'existence de la couche de VOLMER.

4° *Forme des bourgeons forcés.* — Nous avons vu que les excroissances locales provoquées par la présence d'une goutte ont dans certains cas la forme d'une flamme (fig. 12), c'est-à-dire une forme qui suggère l'écoulement d'un fluide comprimé à travers un petit orifice.

C'est bien ce que notre interprétation, basée sur la notion de la couche de VOLMER, nous permet de prévoir. Le nouveau bourgeon, dont la surface latérale rapidement avançante absorbe avidement la fluide, offre un champ d'expansion au film superficiel comprimé jusqu'à saturation sur le cristal primitif. La ligne de contact entre le bourgeon et le cristal-support joue le rôle d'« orifice ». Les lignes de courant à la sortie de l'« orifice » s'étalent de façon

habituelle et, en alimentant inégalement les différents points du contour, détermine ainsi sa croissance en forme de flamme.

En résumant notre argumentation en faveur de la notion de la couche de VOLMER nous pouvons dire que la preuve la plus directement intuitive est fournie par le mouvement des gouttes. On voit que lorsque le cristal croît intensivement sur sa surface latérale, il se passe quelque chose sur la face plate. En ajoutant tous les autres arguments — six au total et tous mutuellement indépendants — nous obtenons un faisceau de preuves tellement solide que la notion de la couche de VOLMER devient pour ainsi dire concrète.

27. Nous sommes maintenant en possession d'une image physique qui rend compte — qualitativement et en très grandes lignes — du mécanisme de la croissance du cristal dans sa vapeur sublimée. En faisant appel à nos résultats numériques (chap. VII) nous pouvons essayer d'approcher le côté quantitatif du problème.

Toutes (ou pratiquement toutes) les condensations étant reçues par la face plate, la vitesse de condensation — et par conséquent la vitesse de croissance en surface à épaisseur constante — doit être proportionnelle à la superficie de la face plate :

$$dS/dt = A \cdot S.$$

Si A était une constante, la croissance s'accélérerait indéfiniment d'après une loi exponentielle. En réalité la dérivée dS/dt est loin de croître aussi rapidement que S ; elle tend, au contraire à se stabiliser, puis à décroître. La quantité $A = \frac{dS/dt}{S}$ diminue donc avec le temps.

Quelles sont les causes physiques de cette diminution ? D'après LANGMUIR (27) la vitesse d'adsorption dépend à chaque instant du « nombre de places libres » sur la surface adsorbante ; ce nombre est égal au nombre maximum des molécules qui peuvent tenir sur une surface unité, moins le nombre des molécules qui y sont déjà présentes. En désignant par Δ la densité (superficielle) du film saturant et par δ la densité actuelle du film, nous pouvons dire que la vitesse de condensation est à chaque instant proportionnelle à la grandeur $\Delta - \delta$.

Mais en même temps que l'adsorption fait disparaître des places libres, l'écoulement en crée de nouvelles. Un nombre donné de places libres peut ainsi resservir plusieurs fois durant un intervalle donné de temps. La vitesse de condensation est donc proportionnelle non seulement au nombre de places libres, mais aussi à la « vitesse de leur renouvellement » ou, ce qui revient au même, inversement proportionnelle au temps moyen de séjour d'une molécule sur la face plate.

Nous avons ainsi, pour interpréter la décroissance du quotient $\frac{dS/dt}{S}$ le choix entre deux alternatives : ou bien la quantité $\Delta - \delta$ décroît avec le temps et δ tend vers Δ , ou bien le séjour des molécules adsorbées sur la face plate devient de plus en plus long. (On peut aussi envisager une combinaison de ces deux possibilités).

Les arguments suivants sont en faveur de l'hypothèse de la densité variable :

1) Sur les cristaux ayant atteint leur taille-limite le film est saturant (§ 26). Si la densité était constante, le film devrait être saturant, ou presque, pendant toute la durée de la croissance. Le très petit nombre de « places libres », pour assurer une bonne vitesse de croissance, devrait se renouveler avec une rapidité vraiment extraordinaire.

2) La forme des bourgeons forcés suggère une forte différence de pression superficielle entre le cristal-support et le bourgeon. A mesure que la surface et l'épaisseur du bourgeon augmentent, les phénomènes de croissance deviennent de plus en plus calmes ; finalement, lorsque toute différence entre le bourgeon et le support s'efface, la croissance s'arrête : le film étalé sur le bourgeon semble avoir atteint à son tour la saturation.

3) Le rôle des gouttes dans la destruction thermique des cristaux (voir § 14 — pas de gouttes sur les cristaux très jeunes ; sur cristaux plus âgés, gouttes qui s'évanouissent graduellement ; sur cristaux vieux, gouttes stables) indique presque directement que le film des cristaux jeunes est loin d'avoir atteint la saturation et qu'il s'en approche de plus en plus avec le temps.

4) L'hypothèse de la densité variable permet de retrouver très simplement la forme exacte de la courbe de croissance $S = f(t)$.

Considérons, en effet, un cristal d'épaisseur constante et de surface S , pour le moment inférieure à la taille-limite. Ce cristal reçoit des condensations, ce qui a pour effet d'accroître sa surface et, en même temps (d'après notre hypothèse), la densité de son film superficiel. Tout apport dm de matière se divise en deux fractions :

$$(1) \quad dm = dm_1 + dm_2$$

où dm_1 représente la matière qui s'écoule par-dessus l'arête et qui se fige sur la face latérale, tandis que la fraction dm_2 reste sur la face plate et accroît la densité du film.

Ici nous introduisons une hypothèse auxiliaire : « le rapport dm_2/dm est constant » —

$$(2) \quad dm_2 = \mu dm$$

où μ est une constante individuelle du cristal.

D'après la théorie que nous venons d'esquisser, nous pouvons écrire :

$$(3) \quad \frac{dm}{dt} = KS(\Delta - \delta)$$

(K dépend de la température, de la sursaturation, de la nature de la substance et, aussi, de la « vitesse du renouvellement des places libres ». Tous ces facteurs sont supposés constants dans le temps).

D'autre part :

$$(4) \quad dm_1 = E\gamma \cdot dS$$

(E épaisseur du cristal, supposée constante : γ masse spécifique de la substance.
— La masse du film qui recouvre la surface dS peut être négligée devant la masse du solide (*), et

$$(5) \quad dm_2 = S \cdot d\delta.$$

En remplaçant dm , dm_1 , et dm_2 par leurs valeurs tirées de (3), (4) et (5), nous pouvons transcrire (1) sous la forme

$$(6) \quad KS(\Delta - \delta)dt = E\gamma dS + Sd\delta.$$

Les équations (2), (3) et (5) donnent, en divisant les deux membres par S ,

$$(7) \quad d\delta = K\mu(\Delta - \delta)dt.$$

D'où, en intégrant :

$$(8) \quad \Delta - \delta = (\Delta - \delta_0)e^{-K\mu t}$$

(δ_0 est la densité superficielle au moment $t = 0$).

D'autre part, en combinant (6) et (7) on obtient :

$$(9) \quad \frac{dS}{Sdt} = \frac{K(1-\mu)}{E\gamma}(\Delta - \delta).$$

E combinant (8) et (9) et en intégrant ($E = \text{const}$) nous avons

$$(10) \quad \ln S = -\frac{\Delta - \delta_0}{E\gamma} \cdot \frac{1-\mu}{\mu} \cdot e^{-K\mu t} + C.$$

Pour $t = +\infty$, C est égal à $\ln S_\infty$. Par conséquent C n'est autre chose que le logarithme de la surface-limite. D'où, finalement,

$$(11) \quad S = S_\infty \cdot e^{-\frac{\Delta - \delta_0}{E\gamma} \cdot \frac{1-\mu}{\mu} \cdot e^{-K\mu t}}.$$

La courbe qui représente cette fonction possède deux asymptotes horizontales (pour $t = -\infty$, $S = 0$; pour $t = +\infty$, $S = S_\infty$) et un seul point d'inflexion (v. plus loin). Elle présente donc, comme notre « courbe complète de croissance » (§ 20), l'allure successivement parabolique, rectiligne et asymptotique (fig. 32).

En principe l'équation 11 s'applique aussi bien à la croissance homothétique qu'à la croissance anisotrope. Mais il ne faut pas oublier que le calcul n'est valable que pour les cristaux d'épaisseur constante et alimentés uniquement par

(*) Cette portion du film, dont la masse est égale à δdS se forme bien aux dépens de la fraction dm_1 (v. § 29). Si nous l'avions incorporée à la fraction dm_2 , c'est-à-dire si nous avions posé

$$dm_2 = \mu dm = Sd\delta + \delta dS$$

le calcul nous aurait conduit à une loi de croissance tout à fait incompatible avec les données expérimentales.

le milieu extérieur. Il n'est donc pas applicable aux bourgeons et au régime orienté en général.

28. Discussion de l'équation $S = f(t)$. — L'équation 11 du § 27 s'écrit plus simplement :

$$(1) \quad S = S_{\infty} \cdot e^{-ae^{-bt}}.$$

Cherchons le point d'inflexion de la courbe exprimée par cette équation :

$$(2) \quad \frac{dS}{dt} = abS \cdot e^{-bt}$$

$$(3) \quad \frac{d^2S}{dt^2} = \frac{1}{S} \left(\frac{dS}{dt} \right)^2 - b \frac{dS}{dt}.$$

Au point d'inflexion $\left(\frac{d^2S}{dt^2} = 0 \right)$ nous avons $\frac{1}{S} \left(\frac{dS}{dt} \right)^2 = b \frac{dS}{dt}$ c'est-à-dire :

$$(4) \quad \frac{dS/dt}{S} = b$$

(2) et (4) donnent : $ae^{-bt} = 1$, c'est-à-dire $t = \frac{\ln a}{b}$. L'origine des temps étant arbitraire, nous pouvons toujours compter le temps à partir du point d'inflexion ; dans ce cas a devient identiquement égal à 1 et disparaît de l'expression (1).

D'autre part, toujours au point d'inflexion,

$$(5) \quad S = S_{\infty} \cdot e^{-1}$$

relation que nous devons retenir.

La « dimension linéaire moyenne » du cristal s'exprimant par $\sqrt{S}$, le point d'inflexion de la courbe $\sqrt{S} = F(t)$ représente un autre moment intéressant dans l'histoire du cristal. Nous avons identiquement :

$$(6) \quad \frac{d\sqrt{S}}{dt} = \frac{1}{2\sqrt{S}} \frac{dS}{dt}$$

$$(7) \quad \frac{d^2\sqrt{S}}{dt^2} = \frac{1}{2\sqrt{S}} \left[\frac{d^2S}{dt^2} - \frac{1}{2S} \left(\frac{dS}{dt} \right)^2 \right].$$

Au point d'inflexion

$$(8) \quad \frac{d^2S}{dt^2} = \frac{1}{2S} \left(\frac{dS}{dt} \right)^2.$$

En combinant (8) avec (3) nous trouvons

$$(9) \quad \frac{dS/dt}{S} = 2b.$$

En combinant (9) avec (6) nous trouvons qu'au point d'inflexion de la courbe $\sqrt{S}$

$$(10) \quad \frac{d\sqrt{S}}{dt} = b\sqrt{S}.$$

(9) et (2) donnent, toujours au même point,

$$(11) \quad S = S_{\infty} \cdot e^{-2}.$$

Désignons par S_t et I les valeurs prises par S et dS/dt au point d'inflexion de la courbe S ,

par $\sqrt{S_t}$ et J les valeurs prises par $\sqrt{S}$ et $d\sqrt{S}/dt$ au point d'inflexion de la courbe $\sqrt{S}$;

Les équations (4) et (10) transcrites avec ces notations donnent :

$$b = \frac{J}{\sqrt{S_t}} = \frac{I}{S_t}.$$

Or, d'après (5) et (11),

$$S_t = \frac{S_{\infty}}{e} \quad \text{et} \quad \sqrt{S_t} = \frac{\sqrt{S_{\infty}}}{e} \quad \text{par conséquent} \quad \frac{eJ}{\sqrt{S_{\infty}}} = \frac{I}{S_{\infty}}$$

d'où, finalement,

$$(12) \quad S_{\infty} = \frac{I^2}{J^2}$$

$$(13) \quad b = \frac{eI}{S_{\infty}} = \frac{eJ^3}{I}.$$

En mesurant S à des intervalles rapprochés de temps, comme nous l'avons fait dans le chapitre VI, nous obtenons une série de valeurs de S et de $\sqrt{S}$, d'où nous pouvons tirer les valeurs approchées de dS/dt et de $d\sqrt{S}/dt$. Les valeurs maxima de ces dérivées sont précisément égales à I et à J . Les relations (12) et (13) nous permettent alors de construire la courbe de croissance $S = f(t)$, en faisant passer l'axe des S par le point d'inflexion.

La surface S_t est généralement atteinte lorsque le cristal est encore assez jeune ; nos courbes expérimentales, tronquées au début, commencent souvent trop près de ce point pour qu'on puisse le saisir nettement ou même ne le contiennent pas du tout. Toutefois, si ces courbes sont poussées assez loin, elles indiquent directement la valeur asymptotique S_{∞} et on peut alors reconstruire la courbe théorique de croissance à partir de I et de S_{∞} .

Dans les figures 26 et 27 les courbes expérimentales sont confrontées avec les courbes théoriques construites de cette façon. Les grandeurs I , J et S_{∞} ne sont données par l'expérience qu'avec une approximation assez faible ; en tâtonnant on arrive à préciser leur valeur de façon à parfaire l'accord avec la théorie. Le fait qu'une courbe théorique à 3 paramètres arrive à coïncider si parfaitement

avec les courbes expérimentales dans un si grand nombre de points peut être certainement invoqué comme un argument solide en faveur de la théorie.

Début de la croissance. — Si nous comptons le temps à partir du point d'inflexion ($S = S_i$), nous devons avoir, d'après l'équation (8) du § 27 :

$$\Delta - \delta = (\Delta - \delta_i)e^{-bt}.$$

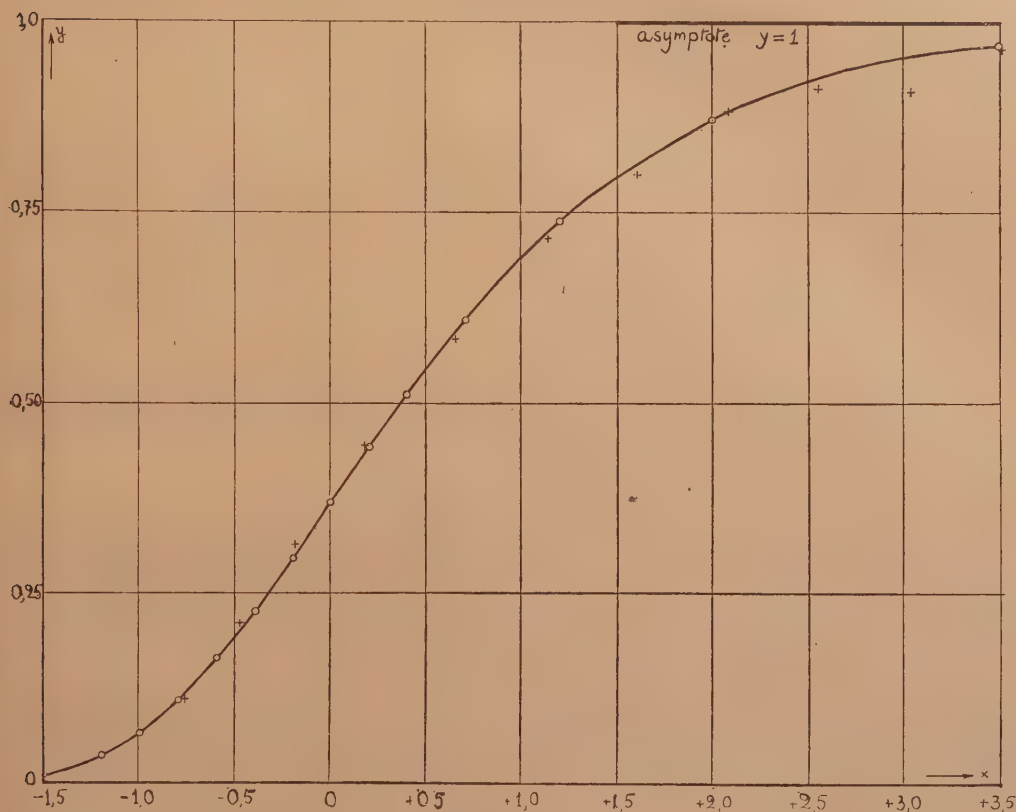


Fig. 26.

Points o : courbe théorique de croissance $y = e^{-e^{-x}}$.

Points + : courbe expérimentale $S/S_\infty = e^{-e^{-bt}}$.

S et t : mesurés directement (11 instants de l'histoire du cristal Y, cf. fig. 18).

Les valeurs $S_\infty = 0,015 \text{ mm}^2$ et $b = 0,0095 \text{ sec}^{-1}$ ont été calculées par la méthode décrite dans le texte

À l'instant τ défini par l'équation :

$$-b\tau = \ln \frac{\Delta}{\Delta - \delta_i}$$

la densité δ est nulle. La surface est alors égale à

$$\Sigma = S_\infty e^{-e^{-bt}} = \frac{S_\infty}{\ln \frac{\Delta}{\Delta - \delta_i}}.$$

Si nous avons le droit d'extrapoler aussi loin notre équation de croissance (droit qui nous paraît assez douteux), Σ représente évidemment la surface du germe initial, car toute tentative de tracer les origines du cristal au-dessous de

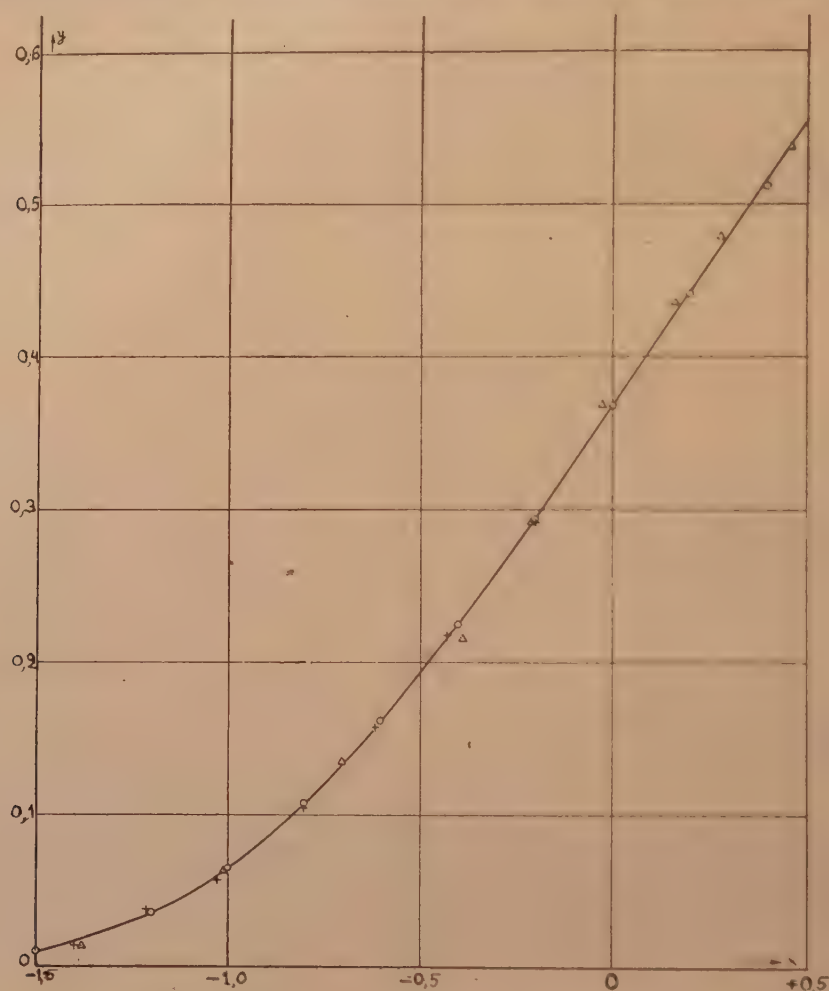


Fig. 27. — Voir la légende de la figure 26.

Points + : 7 instants de l'histoire du cristal X, cf. fig. 15.- $S_{\infty} = 0,128 \text{ mm}^2$, $b = 0,0037 \text{ sec}^{-1}$.
Points Δ : 10 instants de l'histoire du cristal V, cf. fig. 16.- $S_{\infty} = 0,103 \text{ mm}^2$, $b = 0,0061 \text{ sec}^{-1}$.

cette valeur de la surface conduit à des densités négatives, c'est-à-dire à une absurdité physique.

Mais nous avons souvent observé des cristaux au moment où leur surface était égale à 1/100 environ de la taille-limite (ou à 1/37 environ de la surface S_i). L'équation de croissance étant encore valable pour ces cristaux $\frac{\Sigma}{S_{\infty}}$ doit être cer-

tainement inférieur à 0,01 ; il en résulte que $\frac{\Delta}{\Delta - \delta_i}$ doit être supérieur à 4,6. Par conséquent, à en juger par ces exemples, la densité superficielle au point d'inflexion doit être assez voisine de la saturation (supérieure à 0,78 Δ). Nous avons vu, d'ailleurs, qu'on peut obtenir des gouttes stables à la surface des cristaux dont la croissance est encore assez notable (§ 14).

Paramètre b. — Ce paramètre est égal au produit $K\mu$, où K dépend surtout des conditions extérieures.

Les équations (13) permettent de calculer b pour quelques-uns de nos cristaux observés :

Cristal Y (fig. 26) : $b = 0,0095 \text{ sec}^{-1}$

Cristal V (fig. 27) : $b = 0,0061 \text{ sec}^{-1}$

Cristal X (fig. 27) : $b = 0,0037 \text{ sec}^{-1}$

Comme K ne doit guère varier d'un cristal à l'autre, les variations individuelles du produit $K\mu$ sont imputables à la constante μ .

29. Les idées qui viennent d'être développées se laissent facilement traduire dans le langage moléculaire, si l'on admet la proposition suivante :

« Les molécules qui se condensent sur la face plate sont d'abord mobiles sur toute la surface du cristal ; quelque temps après elles perdent une partie de leur mobilité et ne peuvent plus se déplacer que sur la face plate ».

D'après cette conception le contour du feuillet agit sur le film comme une paroi semi-perméable en ne laissant passer que les molécules n'ayant pas encore atteint leur « âge critique ». Sur un nombre donné de molécules condensées, une certaine proportion μ dépasse cet âge avant d'être parvenue jusqu'au contour ; nous avons basé nos calculs sur l'hypothèse que μ est fixe pour un cristal donné.

Parmi les molécules qui réussissent à passer par dessus le contour, la presque totalité se solidifie sur la surface latérale ; seule la petite quantité de matière nécessaire pour revêtir de film le solide fraîchement formé reste à l'état de fluide superficiel. Quelque temps après elle dépasse à son tour l'âge critique.

Les molécules à mobilité réduite s'accumulent ainsi à la surface du cristal et finissent par en occuper toutes les « places libres ». Dès lors la face plate ne peut plus remplir son rôle d'intermédiaire entre la vapeur et la surface latérale et la vitesse de croissance devient pratiquement nulle (elle devient même négative, si nous tenons compte de ces influences en faveur de la croissance qui semblent exister dans les conditions de nos expériences (v. § 13).

La nature exacte de la transformation que la molécule adsorbée subit au moment d'atteindre l'âge critique reste évidemment énigmatique. Il est même difficile de dire si cette transformation est quantitative (par exemple : l'énergie cinétique tombe au-dessous d'une certaine valeur critique) ou qualitative (par exemple : une liaison chimique apparaît entre la molécule et le solide sous-jacent). Nous ne savons même pas si l'âge critique est une propriété individuelle ou statistique des molécules.

Les faits suivants jettent un peu de lumière sur la structure des films saturants :

1) Au moment de la solidification du dépôt liquide sur la lame (§ 5), la cristallisation se transmet à distance d'une goutte à l'autre. Il y a donc à la surface de la lame un film superficiel, probablement saturant (puisque'il est en contact avec le liquide), et possédant *dans son plan* une structure réticulaire plus ou moins parfaite. Nous ne voyons pas, en effet, comment ce film puisse transmettre des forces d'orientations sans en être lui-même affecté.

2) Le film saturant ne transmet pas la cristallisation dans la direction perpendiculaire à son plan (§ 26) ; par conséquent *il n'a pas la même structure que le plan réticulaire solide sous-jacent*. Comme nous venons de postuler une certaine similitude de structure dans les deux dimensions « horizontales » du film, la différence réside probablement dans la troisième dimension — celle de l'épaisseur. En effet, toutes les molécules du film étalé sur une surface solide plane se trouvent dans le même plan horizontal, tandis que les deux molécules qui constituent la section horizontale de chaque maille cristalline (§ 2) sont situées probablement à deux niveaux distincts.

D'autre part on pourrait supposer (d'après une suggestion de M. Francis PERRIN) que les molécules du film opposent leur groupe NH^2 à l'extrémité CH^3 des molécules solides (ou vice-versa), tandis que dans le solide les amino-groupes sont opposés deux à deux.

3) Le film saturant, incapable par lui-même de quitter la face plate, retrouve cette faculté après une brusque détente.

C'est là le phénomène du bourgeonnement. Dès que, pour une raison encore obscure, il se forme un germe en prolongement d'un cristal vieilli, le film comprimé sur ce cristal reçoit un champ d'expansion ; il s'y précipite *et redevient mobile*, puisqu'il contribue à la croissance du bourgeon (v. § 26). Cet écoulement continue jusqu'à ce que le bourgeon se couvre à son tour d'une couche saturante de molécules inertes.

Le cristal parvenu à sa taille-limite se trouve donc en équilibre instable avec la vapeur, parce que toute addition à sa surface tend à s'amplifier. La rupture de cet équilibre est grandement facilitée par les gouttes (bourgeonnement forcé, § 16).

4) Le film saturant ne doit pas avoir la même structure en régime courbe et en régime orienté. Les gouttes sont immobiles dans le premier cas et très mobiles dans le second ; d'autre part le bourgeonnement est plus facile en régime orienté et se fait lorsque le cristal-support n'a pas encore fini de croître — ce qui n'arrive pas en régime courbe. Nous notons ces différences sans essayer de les interpréter.

M. Francis PERRIN estime que l'image moléculaire du film pourrait être améliorée en admettant que le comportement d'un élément de surface solide vis-à-vis du film dépend de l'âge de cet élément. Les portions voisines du point d'attache, étant les plus âgées, seraient de ce fait les plus inertes ; il y a là une explication qualitative du rôle de centre d'homothétie joué par le point d'attache.

En développant cette idée on pourrait admettre que la densité σ du film superficiel sur un élément de surface est liée à l'âge de cet élément. Puisque,

à chaque instant, tous les points du contour ont le même âge, les positions successives du contour seraient des lignes de niveau pour le scalaire δ et *l'écoulement du film se produirait suivant les trajectoires orthogonales du contour.*

La loi d'écoulement homothétique (§ 25) ne serait évidemment plus valable; il faudrait chercher la forme du gradient de δ compatible avec l'homothétie de la croissance. Par contre le raisonnement du § 27 resterait valable en considérant δ comme la densité superficielle *moyenne*. Nous estimons que les données expérimentales actuellement en notre possession ne justifient pas une analyse mathématique plus poussée.

CHAPITRE X

COMPLÉMENTS ET CONCLUSIONS

30. Nous avons vu (§ 25) que la croissance homothétique est nécessairement isotrope. Il semble d'abord naturel d'inverser cette proposition et de dire que toute croissance non-homothétique est anisotrope. Ainsi, dans la région « rectiligne » de la courbe de croissance, où le facteur $f = \sqrt{\frac{S}{l}}$ est constant, la croissance serait isotrope, tandis que dans les régions « parabolique » (f décroît) et « asymptotique » (f croît) elle serait anisotrope.

Cependant, il ne faut pas oublier que l'intervention de l'anisotropie ne peut modifier la forme du cristal que dans un sens bien déterminé : elle favorise notamment le développement tangentiel des faces à grande densité réticulaire au détriment des autres faces et surtout au détriment des formes courbes. Dans notre cas ces faces privilégiés sont sans aucun doute ces facettes latérales auxquelles nous avons donné le nom d'arêtes principales. La croissance anisotrope ne peut qu'allonger ces arêtes, ce qui se traduit par une augmentation du facteur f .

Il est donc évident que l'autre déformation de l'homothétie, celle qui se manifeste dans la *décroissance* de f , ne peut pas être expliquée par une intervention de l'anisotropie de la matière cristalline. Nous allons montrer qu'il est possible d'interpréter cette déformation tout en conservant à la croissance un caractère isotrope.

Complétons d'abord notre mécanisme de la croissance homothétique par quelques considérations sur ce qui se passe à la surface latérale du feuillet. Soit ω la « vitesse d'alimentation » ou la masse du fluide reçue par un cm^2 de surface latérale en une seconde ; ν la « vitesse de cristallisation » ou la masse de substance cristallisée par cm^2 et par seconde. D'après la loi d'écoulement homothétique on doit avoir $\nu = \omega$ en chaque point du contour.

L'ajustement de ν à ω est en quelque sorte automatique. Si nous augmentons ω , le fluide tend d'abord à s'accumuler sur la surface latérale ; sa densité (que nous pouvons aussi appeler concentration) augmente et comme, d'après Valeton (§ 22),

$$\nu = k(C - C_0)$$

(C_0 — densité du film en équilibre avec le solide), ν augmente aussi, jusqu'à ce qu'un nouvel état stationnaire soit atteint. On a en somme à chaque instant :

$$C = C_0 + \frac{\omega}{k}.$$

Mais l'écoulement n'est possible que si C reste inférieur à la densité du film étalé sur la face plate (δ). Par conséquent w ne peut pas dépasser une certaine valeur-limite (égale ou même probablement inférieure à $\frac{\delta - C_0}{k}$).

Nous savons d'autre part que w n'a pas la même valeur en tous les points du contour. Dans chaque secteur élémentaire la croissance forme pendant l'intervalle dt un prisme nouvellement cristallisé, ayant pour hauteur E (épaisseur du feuillet) et pour base le parallélogramme construit sur c (élément du contour) et dr (accroissement du rayon-vecteur). La masse de ce prisme est égale à $\gamma \cdot Ec \cdot dr \cdot \cos(n, r)$. D'autre part la surface latérale du secteur est égale à Ec , ce qui donne :

$$w = v = \gamma \frac{dr}{dt} \cos(n, r).$$

Mais si la croissance est homothétique, $\frac{dr}{dt}$ est proportionnel à r sur tout le contour. Par conséquent, pour les différents points du contour, w est proportionnel à $r \cos(n, r)$ ou, d'après le § 24, à d (distance du point d'attache à la tangente au contour, menée par le point considéré).

Nous voyons donc que si, pour une raison quelconque, l'écoulement du fluide tend à s'accélérer, il arrive un instant où la vitesse d'alimentation w atteint sa limite dans la région du contour éloignée du point d'attache (c'est-à-dire là où d est le plus grand). Ne pouvant plus s'écouler par cette région, l'excédent du fluide passe dans les autres secteurs, où w est encore libre de croître. Le flux ainsi redistribué n'obéit plus à la loi d'homothétie : les rayons-vecteurs les plus longs s'allongent moins vite et les rayons-vecteurs les plus courts s'allongent plus vite que la loi d'homothétie ne l'exige. La disproportion entre les différentes dimensions du feuillet tend ainsi à diminuer. En particulier, si — comme dans tous les cristaux que nous avons mesurés — la largeur l est inférieure à la « dimension linéaire moyenne » mesurée par $\sqrt{S}$, c'est-à-dire si $f > 1$, la croissance tend à réduire cette différence et à rapprocher f de l'unité.

31. Nous voyons ainsi que l'écart entre la croissance observée dans l'époque parabolique et l'homothétie est explicable par un mécanisme *isotrope*, à condition d'admettre que la vitesse d'alimentation est particulièrement grande à cette époque de croissance.

Il est d'ailleurs facile de montrer, grâce à l'équation de la croissance déduite au § 27, que l'instant où la vitesse d'alimentation est maximum doit bien se situer dans la « partie parabolique ».

Pendant l'intervalle dt le feuillet tout entier accroît sa surface de dS , ce qui correspond à $E\gamma \cdot dS$ grammes de solide nouvellement formé ; d'autre part la surface latérale totale est égale à EC (C — longueur totale du contour). La vitesse moyenne d'alimentation et de cristallisation est donc égale, pour tout le contour,

$$(1) \quad V = W = \gamma \frac{dS/dt}{C}.$$

Or C est à peu près proportionnel à $\sqrt{S}$ (exactement proportionnel lorsque la croissance est homothétique). La recherche du maximum de W se réduit ainsi à la résolution de l'équation

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dS/dt}{\sqrt{S}} \right) = 0.$$

Mais $\frac{dS}{dt} \sqrt{S} = 2 \frac{d\sqrt{S}}{dt}$. Par conséquent le point de W maximum n'est autre chose que le point d'inflexion de la courbe $\sqrt{S} = F(t)$. La discussion de l'équation de croissance (§ 28) nous a montré qu'à ce point la surface du cristal est égale à $S_i = 0,135... S_\infty = 0,368... S_i$. Un coup d'œil sur les courbes $S = f(t)$ (fig. 16, 26, 27) permet de voir que l'instant où la surface est égale à $1/3$ environ de sa valeur au point d'inflexion (S_i) tombe en pleine « partie parabolique ».

On peut ainsi distinguer trois stades dans la croissance *isotrope* d'un individu :

a) La vitesse d'alimentation est faible et ne s'approche nulle part de sa valeur limite. — f constant, croissance homothétique. — Ce stade se place au début de la courbe, peut-être même avant le début de toutes nos courbes expérimentales.

b) La vitesse d'alimentation commence à s'approcher de sa limite dans la région du contour éloignée du point d'attache. — f commence à décroître, l'homothétie se déforme, le cristal tend à devenir proportionnellement moins long et plus large. Cette tendance atteint son maximum au point de vitesse-maximum, puis elle décroît.

c) La vitesse d'alimentation redevient suffisamment faible pour que f reste constant ; croissance homothétique.

L'étude expérimentale de l'histoire du facteur f permet de retrouver les stades (b) — « partie parabolique » — et (c) — « partie rectiligne » de la courbe.

La vitesse moyenne d'alimentation W peut être aussi définie comme le débit total à travers le contour, divisé par la surface latérale $EC/2$ (*). Mais le débit total est égal à $u \cdot \delta \cdot c$, où δ est la densité superficielle et u la vitesse moyenne d'écoulement du fluide (dimension LT^{-1}). Nous avons donc $W = \frac{u\delta C}{EC/2}$, d'où $u = \frac{EW}{2\delta}$.

D'après l'équation (4), $W = \gamma \frac{dS/dt}{C}$, ce qui donne $u = \frac{E\gamma}{4\delta} \cdot \frac{dS/dt}{C}$.

Le contour C du feuillet est sensiblement égal à celui d'un rectangle ayant pour côtés l et $\frac{S}{l}$; on peut donc remplacer C par l'expression

$$2 \left(l + \frac{S}{l} \right) \quad \text{ou} \quad 2\sqrt{S} \left(f + \frac{1}{f} \right).$$

Dans nos mesures f prend des valeurs qui se rangent entre 1 et 2,6 ;

(*) Il faut diviser la surface latérale par 2 parce qu'il y a deux faces plates.

l'expression $f + \frac{1}{f}$ est donc comprise entre 2 et 3. On peut adopter 2,5 comme ordre de grandeur, c'est-à-dire remplacer C par $5\sqrt{S}$.

Les cristaux qui présentent des couleurs brillantes (ordres inférieurs) ont des épaisseurs qui se rangent entre 0,1 et 0,5 μ . On peut adopter $E = 0,3 \mu$ comme ordre de grandeur.

La masse spécifique de la paratoluidine est égale à $\gamma = 1,11 \text{ g. cm}^{-3}$ (§ 2).

La densité superficielle δ du film est voisine de la densité saturante Δ (§ 28), et celle-ci se rapproche, à son tour, de la densité ρ du plan réticulaire sous-jacent, pour laquelle on a :

$$\rho = \frac{M}{N\sigma} \quad \left(\begin{array}{l} M \text{ poids moléculaire de la substance} \\ N \text{ nombre d'Avogadro} \\ \sigma \text{ surface occupée par une molécule dans le plan réticulaire (001)} \end{array} \right).$$

Or $\sigma = 26,4 \text{ \AA}^2$ (§ 2). Nous avons donc :

$$u = \frac{E\gamma}{4\delta} \cdot \frac{dS/dt}{5\sqrt{S}} = \frac{0,3 \cdot 10^{-4} \cdot 1,11 \cdot 6,06 \cdot 10^{23} \cdot 26,4 \cdot 10^{-16}}{4 \cdot 5 \cdot 10^7} \cdot \frac{dS/dt}{\sqrt{S}}.$$

Le coefficient est un nombre sans dimension égal à 25.

L'expression $\frac{dS/dt}{\sqrt{S}}$ est identiquement égale à $2 \cdot \frac{d\sqrt{S}}{dt}$, d'où finalement :

$$u \cong 50 \cdot \frac{d\sqrt{S}}{dt}.$$

Cette expression est valable, quelle que soit la forme de la fonction $S = f(t)$.

En particulier, au moment où $\frac{d\sqrt{S}}{dt}$ atteint sa valeur maximum J, nous avons approximativement $u = 50 \cdot J$.

Par exemple pour les cristaux V, X et Y (v. fig. 26-27) J est égal respectivement à 0,72, 0,49 et 0,21 μ/sec . La vitesse u est donc de l'ordre de quelques centièmes de mm par sec. au moment où elle atteint son maximum.

32. Nous venons de voir que la croissance isotrope tend ou bien à conserver la forme initiale, quelle qu'elle soit, ou bien à diminuer la disproportion entre les dimensions linéaires du feuillet.

Mais nous savons bien qu'en général la forme évolue vers la suppression des éléments courbes du contour et vers le développement disproportionné des arêtes principales (surtout en régime orienté). Liées à certaines directions de faces, ces tendances ne peuvent être dues qu'à des propriétés anisotropes de la matière cristalline. La croissance est donc en général un phénomène anisotrope et les stades de croissance isotrope que nous venons d'étudier ne peuvent résulter que d'une suspension temporaire de l'influence anisotrope. Avant et après cette époque l'individu croît d'une manière anisotrope, c'est-à-dire d'une façon telle que la distance l entre les arêtes principales croît plus lentement que la « dimension linéaire moyenne » mesurée par $\sqrt{S}$.

Après : car le stade de croissance homothétique est suivi de la « partie asymptotique » de la courbe, où f augmente (ce qui veut dire précisément que l croît moins vite que $\sqrt{S}$.)

Avant : car au moment où nous commençons nos mesures, le cristal possède déjà des arêtes principales bien développées et la disproportion entre l et $\sqrt{S}$ est déjà prononcée.

Or l'époque de la croissance isotrope est précisément celle où la vitesse d'alimentation est voisine de son maximum : *avant et après* cette époque la vitesse d'alimentation est plus faible que *pendant*. Faut-il chercher là une indication et dire que la croissance est d'autant moins anisotrope que la vitesse d'alimentation est plus grande ?

Cette opposition d'un lent phénomène anisotrope à un rapide phénomène isotrope se retrouve d'ailleurs dans bien d'autres points de notre étude. Rappelons que :

La solidification *brusque* est suivie de l'apparition de cristaux à contours *courbes* (§ 5).

L'épaississement *rapide* se fait par nappes à bord *circulaire* (§ 8).

Les bourgeons forcés à croissance *rapide* sont en forme de flamme, entièrement *cureiligne* (§ 16).

La solidification *graduelle* conduit à la formation de cristaux « orientés » à *arêtes prononcées* (§ 5).

L'épaississement *lent* se fait par bandes à bords *rectilignes et parallèles* (§ 11).

Les bourgeons *lents* ont des *arêtes rectilignes* bien développées (§§ 11, 12, 16).

Ajoutons à ce tableau la déduction que nous venons de faire :

La croissance est *isotrope* lorsque la vitesse de cristallisation est *voisine de son maximum*.

La croissance est *anisotrope* lorsque la vitesse d'alimentation est *faible*.

et il semble bien que tant d'indications concordantes ne doivent pas être négligées et qu'une alimentation rapide tend en effet à submerger, en quelque sorte, les particularités individuelles des faces. Sans vouloir bâtir une théorie autour de cette remarque, nous rappelons seulement que, dans la théorie de Valetton, le rapport entre la vitesse de cristallisation (ou d'alimentation) et la sursaturation, c'est-à-dire le coefficient $k = \frac{v}{C - C_0}$ est une *constante caractéristique de la face*, mais seulement pour de petites valeurs de sursaturation. A mesure que v , w et $C - C_0$ augmentent, k cesse peut-être d'être constant et peut-être évolue-t-il d'une façon telle que ses valeurs pour les différentes faces se rapprochent de plus en plus. L'accélération de la croissance aurait ainsi pour effet un effacement partiel ou même total de l'anisotropie.

Il est probable que les trois processus dont se compose la croissance isotrope — condensation sur la face plate, écoulement du fluide, congélation sur la surface latérale (§ 25) — peuvent être également retrouvés dans la croissance anisotrope. Mais, puisque les facettes (« arêtes ») principales ont un v (et un w) anormalement bas, l'écoulement doit être détourné de la distribution homothétique et dirigé surtout vers les éléments courbes du contour éloignés du point d'attache (tendance très prononcée en régime orienté ; cf. le mouvement « provoqué » des gouttes).

Un cas particulier présente de l'intérêt : considérons un petit germe cristallin dont la forme initiale est circulaire et qui commence à croître d'une manière homothétique, sauf dans une certaine direction où se manifeste l'anisotropie. Soit v_a la vitesse d'avancement des deux éléments du contour parallèles à cette direction et v_i la vitesse des autres éléments (la même pour tous, car ils appartiennent tous au même cercle). On démontre alors facilement que la forme

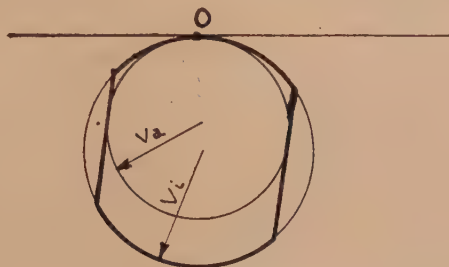


Fig. 28.

du cristal reste déterminée à chaque instant par deux cercles (fig. 28) : le grand cercle est la forme qu'aurait le cristal si l'anisotropie n'était pas intervenue ; le petit cercle *reste toujours tangent au tranchant (au point d'attache) et aux deux arêtes principales* et son rayon est au rayon du grand cercle comme v_a est à v_i . Nous avons ainsi retrouvé une règle que nous avons établie empiriquement (§ 7) (*).

33. L'étude des courbes de croissance, tout en donnant une idée de l'allure globale ne nous renseigne pas sur le mécanisme intime de la croissance (isotrope ou anisotrope) ; elle ne révèle même pas les discontinuités moléculaires du processus. A cet égard elle est utilement complétée par nos observations sur l'épaississement — phénomène si lent que son allure globale nous échappe, mais dont, en revanche, nous percevons directement la discontinuité.

L'épaississement par nappes, tel que nous l'avons décrit au § 8, paraît être en accord avec la théorie de KOSSEL-STRANSKI. Nous y constatons d'abord qu'au moment où la strate n° N prend naissance, la strate n° (N-1) a déjà pris une certaine extension en surface — ce qui prouve que l'incorporation de la première molécule d'un nouveau plan réticulaire est un événement beaucoup plus rare que l'incorporation des molécules ultérieures dans un plan déjà amorcé. Mais le fait que l'amorçage se produit toujours au point d'intersection de deux cristaux fournit un argument bien plus direct en faveur de la théorie, car il est évident qu'une molécule est « mieux entourée » (dans le sens que nous avons donné à ce mot dans le § 22) en S (fig. 4) qu'en tout autre point du plan, tel que P.

(*) En réalité le cristal prend une forme plus compliquée, car le fluide qui ne trouve pas son débouché sur les arêtes principales doit se retrouver ailleurs et fausser ainsi la distribution homothétique.

Il semble donc que la théorie de VOLMER s'applique bien aux phénomènes continus de la croissance sur la surface latérale, tandis que la théorie de KOSSEL-STRAUSKI est surtout utile dans l'interprétation des phénomènes discontinus d'épaississement. Mais il reste bien entendu que ces deux domaines d'étude ne se rapportent qu'à deux aspects d'un seul et même problème, car la croissance doit certainement avoir le même mécanisme, qu'elle se produise en épaisseur ou en surface.

Ce travail a été commencé en 1931, sous la direction de M. André MARCELIN. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. Jean PERRIN pour l'aimable accueil que j'ai trouvé dans son laboratoire ; ainsi qu'à M. Francis PERRIN pour l'intérêt qu'il a apporté à mon travail.

J'exprime ma reconnaissance à M. Charles MAUGUIN qui a dirigé la partie cristallographique de ce travail, effectuée dans son laboratoire ; ainsi qu'à M. Jean WYART pour la collaboration dont j'ai bénéficié.

Je remercie, enfin, M^{me} S. ROUAULT, née BOUDIN, qui m'a mis au courant de la technique d'obtention des cristaux très minces.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. CURIE, *Bull. Soc. Minéral.*, t. 8, p. 145 (1885).
2. O. LEHMANN, *Molekularphysik.*, cité par G. WULFF ⁽⁶⁾.
3. A. BERTHOUD, *J. Ch. Phys.*, t. 10, p. 625 (1912).
4. J. VALETON, *Ber. Sachs. Ges. d. W.*, t. 67 (1915).
5. A. NEUHAUS, *Z. für Krist.*, t. 68, p. 15 (1928).
6. G. WULFF, *Z. für Krist.*, t. 34, p. 449 (1901).
7. J. VALETON, *Z. für Krist.*, t. 59, p. 135 (1925).
8. J. VALETON, *Phys. Z.*, t. 21, p. 606 (1920).
9. M. BORN et O. STERN, *Ber. Ber.*, 1919, p. 901.
10. G. FRIEDEL, *Leçons de Cristallographie*, p. 270 (1926).
11. M. VOLMER et A. WEBER, *Z. physik. Ch.*, t. 119, p. 277 (1926).
12. H. BRANDES, *Z. physik. Ch.*, t. 126, p. 196, (1927).
13. W. KOSSEL, *Naturw.*, t. 18, p. 901 (1930).
14. I. N. STRANSKI, *Z. physik. Ch.*, t. 136, p. 259 (1928).
15. F. SOHNCKE, *Z. Für Krist.*, t. 13, p. 214 (1888).
16. G. WULFF, *loc. cit.*
17. I. LANGMUIR, *Phys. ZS.*, t. 14, p. 1273 (1913).
18. G. FRIEDEL, *Leçons de Cristallographie* (1926), introduction.
19. M. VOLMER et J. ESTERMANN, *Z. für Phys.*, t. 7, p. 13 (1921).
20. M. VOLMER, *Z. für physik. Ch.*, t. 102, p. 269 (1922).
21. M. VOLMER et G. ADHIKARI, *Z. für Phys.*, t. 35, p. 170 (1925).
22. M. VOLMER et G. ADHIKARI, *Z. für Physik. Ch.*, t. 119, p. 46 (1926).
23. R. MOLL, *Z. für physik. Ch.*, (A), t. 136, p. 183 (1928).
24. M. VOLMER, *Trans. Farad. Soc.*, t. 28, p. 359 (1932).
25. J. ESTERMANN, *Abh. Naturw. Ver. Hamburg*, t. 21, p. 41 (1927).
26. A. MARCELIN, « *Solutions Superficielles* » p. 12, (Paris, 1931).
27. I. LANGMUIR, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 40, p. 1361 (1918).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

THÉORIE QUANTIQUE DE LA VALENCE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 Décembre 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

S. CHARLÉTY.

Imprimerie des Presses Universitaires de France, Paris-Saint-Amand. — 12-1-1935.
